



APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYSE PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM.

Sébastien Wasterlain

► To cite this version:

Sébastien Wasterlain. APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYSE PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Franche-Comté, 2010. Français. NNT : . tel-00474356

HAL Id: tel-00474356

<https://theses.hal.science/tel-00474356>

Submitted on 19 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MEMOIRE DE THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Spécialité : Sciences Pour l'Ingénieur

Sébastien WASTERLAIN

Ingénieur UTBM en génie électrique et systèmes de commande

APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYSE PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM.

Soutenue le 04 février 2010 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| M. Rachid Outbib | <i>Université Aix-Marseille III</i> | Président |
| M. Gérard Coquery | <i>INRETS-LTN</i> | Rapporteur |
| M. Christophe Turpin | <i>Université de Toulouse</i> | Rapporteur |
| M. Denis Candusso | <i>INRETS-LTN et FC LAB</i> | Co-directeur de thèse |
| M. Daniel Hissel | <i>Université de Franche-Comté</i> | Directeur de thèse |
| M. Philippe Moçotéguy | <i>EDF-EIFER</i> | Examineur |
| M. Jordi Riera | <i>Université de Catalogne</i> | Examineur |
| M. Giovanni Spagnuolo | <i>Université de Salerne</i> | Examineur |

Thèse préparée à l'institut FEMTO-ST (département ENISYS, UMR CNRS 6174, dans le cadre de l'institut FC LAB) en collaboration avec l'INRETS.

MEMOIRE DE THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Spécialité : Sciences Pour l'Ingénieur

Sébastien WASTERLAIN

Ingénieur UTBM en génie électrique et systèmes de commande

APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYSE PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM.

Soutenue le 04 février 2010 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| M. Rachid Outbib | <i>Université Aix-Marseille III</i> | Président |
| M. Gérard Coquery | <i>INRETS-LTN</i> | Rapporteur |
| M. Christophe Turpin | <i>Université de Toulouse</i> | Rapporteur |
| M. Denis Candusso | <i>INRETS-LTN et FC LAB</i> | Co-directeur de thèse |
| M. Daniel Hissel | <i>Université de Franche-Comté</i> | Directeur de thèse |
| M. Philippe Moçotéguy | <i>EDF-EIFER</i> | Examineur |
| M. Jordi Riera | <i>Université de Catalogne</i> | Examineur |
| M. Giovanni Spagnuolo | <i>Université de Salerne</i> | Examineur |

Thèse préparée à l'institut FEMTO-ST (département ENISYS, UMR CNRS 6174, dans le cadre de l'institut FC LAB) en collaboration avec l'INRETS.

Avant-propos

Je tiens à adresser à Monsieur **Daniel Hissel**, Professeur à l'université de Franche-Comté, mes remerciements les plus sincères pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux de recherche ainsi que pour le temps qu'il m'a accordé durant ces trois années de thèse.

J'adresse très sincèrement mes plus vifs remerciements ainsi que toute ma reconnaissance à Monsieur **Denis Candusso**, Chargé de recherche à l'INRETS, pour son soutien, ses encouragements tout au long de ce travail de recherche. Je tiens également à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa patience et son calme.

Que Monsieur **Rachid Outbib**, Professeur à l'université Aix-Marseille III, trouve à travers ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'adresse à Monsieur **Gérard Coquery**, Directeur de l'UR LTN, mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de rapporter sur mon mémoire de thèse.

A Monsieur **Christophe Turpin**, Chargé de recherche à l'université de Toulouse : je le remercie très chaleureusement pour tout l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche en acceptant d'être rapporteur.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs **Jordi Riera**, Professeur à l'université de Catalogne et **Giovanni Spagnuolo**, Maître de conférences à l'université de Salerne, pour avoir accepté d'examiner mes travaux.

Un grand merci à Monsieur **Philippe Moçotéguy**, Chef de projet chez EDF-EIFER, pour sa collaboration constante lors de ces trois dernières années.

Que Messieurs **Fabien Harel** et **Xavier François** trouvent à travers ces quelques lignes toute ma gratitude pour avoir répondu à mes nombreuses questions, pour le temps qu'ils m'ont accordé, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de recherche et pour leur confiance durant ces trois années de thèse.

J'adresse toute ma profonde sympathie à l'ensemble des personnes du FC LAB.

Enfin, ne pouvant pas citer toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail de recherche (collaborateurs du projet DIAPASON, amis, famille), je terminerai en leur disant simplement MERCI.

Description du sujet :

La durée de vie et la fiabilité des générateurs piles à combustible (PàC) à membranes polymère constituent des enjeux majeurs pour le développement de cette technologie, en particulier dans le secteur des transports. La contrainte de la durée de vie pourrait néanmoins être en partie contournée en optant pour des procédures de maintenance préventive qui permettraient de détecter à quel moment il convient de changer certains organes de la PàC, tels que le cœur de pile.

Le besoin au FC LAB d'instruments de mesure pour la caractérisation de générateurs PàC de fortes puissances a conduit au développement d'un spectromètre d'impédance original, haute tension et multivoies. Ce nouveau système possédant 31 voies d'acquisition est capable de réaliser des mesures sur des générateurs électrochimiques dont les tensions peuvent atteindre 1000 (ou 700 Vrms). Différentes caractérisations de stacks basses températures (PEMFC) ont été réalisées en mettant en œuvre un plan d'expérience combinant des conditions normales et dégradantes. Les données issues des mesures par spectroscopie d'impédance ont été analysées par la méthode probabiliste des réseaux bayésiens en vue du diagnostic du générateur. L'approche consiste à discerner 7 modes de fonctionnements (incluant six modes de défaillances) qui sont les plus fréquemment rencontrés par la PàC. L'approche bayésienne a montré d'excellentes capacités pour assurer un diagnostic efficient de PàC. Un taux de bonne détection/ classification des modes de fonctionnement de 98,5% a notamment été obtenu sur le plan d'expérience préalablement défini.

En complément des travaux menés sur l'impédance électrochimique, deux techniques électroanalytiques (voltammétries à balayage linéaire et cyclique) jusqu'alors réservées à l'étude de mono-cellules ont été adaptées pour l'analyse sur générateur multi-cellules. La voltammétrie à balayage linéaire a notamment permis d'analyser la perméabilité des membranes perfluorées qui équipent les PàC de type PEMFC. La mesure de la perméabilité de la membrane est d'ailleurs un excellent indicateur de l'état de santé de la PàC. La voltammétrie à balayage cyclique a été utilisée pour caractériser les surfaces réellement actives aux électrodes. Enfin, une méthode combinant mesures pressiométriques et mesures électriques a été développée dans le but d'identifier les cellules défaillantes (inétanchéités anode - cathode) dans un générateur multi-cellules.

Les travaux de cette Thèse de Doctorat s'inscrivent dans le contexte du projet PAN-H ANR intitulé DIAPASON (Méthodes de diagnostic pour Piles à combustible pour les applications Automobile et Stationnaire sans instrumentation).

Description of the subject:

The lifetime expectancy and the reliability of Fuel Cell generators (FC) equipped with polymer membranes are major topics for the marketing of this technology in the transport sector. However, the constraint of the lifetime could be overcome by preventive maintenance procedure which would allow detecting at which moment the fuel cell elements must be changed.

The actual need of high-voltage acquisition systems for the characterization of FC power generators has led to the development of a high-voltage multiways impedance spectrometer. This new acquisition system includes 31 ways dedicated to the cell(s) voltage recording. Voltage measurement can be realized up to 1000 (ou 700 Vrms). Various tests have been performed on different FC stacks operated in normal and degrading conditions according to an appropriate experimental design. Some Bayesian networks have been used to analyze the experimental data collected through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and to diagnose the FC stack behavior. This approach consists in discerning seven operating modes (including six failures modes) which are the most frequently encountered during FC lifetime. The Bayesian methodology has shown excellent performances and capabilities to ensure efficient FC diagnosis. A 98,5 % rate of good fault classification was reached in the experimental design applied.

In addition to the work done on the EIS basis, two electroanalytical methods (linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry) until now reserved to the study of single cells were adapted to the FC stack analysis. The linear sweep voltammetry has been used to detect any hydrogen permeability through the FC membranes. The fuel crossover is actually an excellent indicator of the FC state-of-health. Cyclic voltammetry was used to characterize the true electrochemical active area at the FC electrodes. Finally, the gas crossover through the membrane(s) has also been highlighted using a home-made experimental method. This test procedure includes some pressure and electrical measurements to detect any failing cell(s) inside the FC assembly.

This Ph.D work is a contribution to the PAN-H ANR DIAPASON project (FC diagnosis methods for vehicle and stationary applications without intrusive sensors).

Tables des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 14 |
| Chapitre 1 : État de l’art des techniques de caractérisation et des méthodologies de diagnostic pour pile à combustible de type PEM | 21 |
| <i>1- Intérêt d’un système de diagnostic pour une application PàC</i> | <i>22</i> |
| <i>2- Synthèse des conditions dégradantes pour les différents constituants de la PàC</i> | <i>23</i> |
| 2.1- Dégradations des plaques bipolaires | 23 |
| 2.2- Dégradations des joints d’étanchéité | 25 |
| 2.3- Dégradations des couches de diffusion | 26 |
| 2.4- Dégradations des couches actives | 28 |
| 2.4.1- Dégradations physiques des couches actives | 28 |
| 2.4.2- Dégradations des couches actives par contamination | 31 |
| A- Influence du monoxyde de carbone | 32 |
| B- Influence du dioxyde de carbone | 34 |
| C- Influence du sulfure d’hydrogène | 34 |
| D- Influence de l’ammoniac | 35 |
| E- Influence du monoxyde d’azote | 36 |
| F- Influence du dioxyde d’azote | 36 |
| G- Influence du dioxyde de soufre et du trioxyde de soufre | 36 |
| 2.5- Dégradations de la membrane | 37 |
| <i>3- Les différents types de diagnostic</i> | <i>39</i> |
| 3.1- Introduction aux systèmes de diagnostic | 39 |
| 3.2- Philosophie des systèmes de diagnostic | 40 |
| 3.2.1- Diagnostic correctif | 42 |
| 3.2.2- Diagnostic préventif conditionnel | 42 |
| 3.3- Capteurs logiciels | 43 |
| <i>4- Les différents moyens expérimentaux pour faire du diagnostic sur une application PàC</i> | <i>43</i> |
| 4.1- Méthodes électrochimiques | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.1- Chronoampérométrie et chronopotentiométrie | 45 |
| 4.1.2- Décharge à la cathode | 46 |
| 4.1.3- Micro-capteurs pour la détection de CO | 47 |
| 4.1.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique | 47 |
| 4.1.5- Spectroscopie d'impédance via un convertisseur statique DC/AC/DC | 49 |
| 4.1.6- Voltammétrie linéaire et chronocoulométrie | 50 |
| 4.1.7- Voltammétrie cyclique et à redissolution | 51 |
| 4.2- Méthodes électriques | 54 |
| 4.2.1- Courbe de polarisation | 54 |
| 4.2.2- Interruption de courant | 56 |
| 4.2.3- Mesure de la résistance par milliohmètre | 57 |
| 4.2.4- Mesure de la résistance à haute fréquence | 58 |
| 4.2.5- Mesure de la résistance HF via un convertisseur statique DC /DC à fréquence unique | 58 |
| 4.2.6- Balayage en courant de forte amplitude et basse fréquence | 58 |
| 4.3- Méthodes physiques/ chimiques | 59 |
| 4.3.1- Chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide | 59 |
| 4.3.2- Mesure de la pression amont | 60 |
| 4.3.3- Microscopie électronique à balayage ou à transmission | 61 |
| 4.3.4- PàC transparente | 61 |
| 4.3.5- PàC segmentée | 62 |
| 4.3.6- Spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge | 63 |
| 4.3.7- Spectroscopie dans le domaine des rayons X | 63 |
| 4.3.8- Spectroscopie de masse | 64 |
| 4.3.9- Spectroscopie de résonance | 64 |
| 4.3.10- Mesure par émission acoustique | 66 |
| 5- Les différentes méthodologies de modélisation et/ ou de caractérisation | 66 |
| 5.1- Modèle mécanistique | 66 |
| 5.2- Modèle boîte noire | 69 |
| 5.3- Modèle semi-empirique | 70 |
| 5.4- Approches « signal » et traitement de l'information | 71 |
| 5.4.1- Approches « signal » | 71 |
| 5.4.2- Traitement de l'information | 73 |
| Conclusions | 74 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre 2 : Spectroscopie d'impédance électrochimique : principe et développement d'un système dédié aux mesures sur générateur multi-cellules | 77 |
| 1- Les grands principes de la spectroscopie d'impédance électrochimique | 78 |
| 1.1- Les différentes techniques utilisées en SIE | 78 |
| 1.2- Conditions de validité sur la mesure de l'impédance électrochimique dans le cas d'une approche à fréquence unique | 82 |
| 1.3- Principe de la spectroscopie d'impédance | 84 |
| 1.3.1- Théorie | 84 |
| 1.3.2- Pratique | 87 |
| A- Technique de mesure | 87 |
| B- Effets des câbles de mesure | 89 |
| C- Bruits électromagnétiques environnants | 89 |
| D- Impédance d'entrée de l'impédancemètre | 89 |
| E- Mesure flottante ou reliée à la terre ? | 89 |
| 1.4- Analogie par circuit électrique équivalent et traitement des données | 92 |
| 1.4.1- Etat de l'art des éléments des circuits électriques équivalents utilisés dans l'application PàC | 92 |
| A- Résistance | 92 |
| B- Condensateur | 93 |
| C- Inductance | 94 |
| D- Élément à phase constante | 94 |
| E- Warburg finie | 95 |
| 1.4.2- Ambiguïté des circuits électriques équivalents. | 96 |
| 2- Développement d'un spectromètre d'impédance « haute tension » | 96 |
| 2.1- Cahier des charges | 96 |
| 2.2- Choix des composants | 98 |
| 2.2.1- Structure | 98 |
| 2.2.2- Châssis | 99 |
| 2.2.3- Contrôleur temps réel | 99 |
| 2.2.4- Charge électronique dynamique | 100 |
| 2.2.5- Carte de pilotage | 100 |
| 2.2.6- Capteur de courant et conditionnement de la mesure | 101 |
| 2.2.7- Cartes d'acquisition | 102 |
| 2.2.8- Cartes de multiplexage et interfaçage avec la PàC | 103 |

| | |
|--|-----|
| 2.3- Programmation logicielle | 104 |
| 2.3.1- Architecture | 104 |
| 2.3.2- Déroulement du programme | 105 |
| 2.3.3- Interface homme-machine | 112 |
| 2.4- Performances et caractéristiques du système d'acquisition | 116 |
| 2.4.1- Performance du système d'acquisition | 116 |
| 2.4.2- Caractéristiques du système d'acquisition | 121 |
| 3- Validation expérimentale du spectromètre d'impédance et caractérisation de générateurs multi-cellules | 122 |
| 3.1- Validation expérimentale sur mono-cellule | 122 |
| 3.2- Expérimentation sur un générateur 3 cellules | 124 |
| 3.2.1- Détermination des paramètres physiques clés d'une PàC PEMFC relevés dans le plan de Nyquist | 124 |
| 3.2.2- Essais sur un générateur 3 cellules | 126 |
| 3.3- Expérimentation sur un générateur 20 cellules | 129 |
| 3.3.1- Cas d'un système « stationnaire » | 129 |
| 3.3.2- Cas d'un système non stationnaire | 132 |
| Conclusions et perspectives | 134 |
| Chapitre 3 : Méthodes de diagnostic pour la détection et la caractérisation de cellules défaillantes dans un générateur. Application aux membranes percées et à l'étude des surfaces électrochimiques | 137 |
| 1- Méthodes d'identification des membranes défaillantes (ruptures, déchirures, craquelures, perforations, trous) | 138 |
| 1.1- Méthodes basées sur le gradient de pression anode/ cathode | 140 |
| 1.2- Test en pression couplé à des mesures électriques à vide | 141 |
| 1.2.1- Principe de la méthode | 142 |
| 1.2.2- Application sur un générateur 20 cellules | 146 |
| 1.3- Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL) | 151 |
| 1.3.1- Principe de la méthode | 153 |
| 1.3.2- Application sur une PàC mono-cellule | 157 |
| A- Influence de la température | 158 |
| B- Influence de la température de rosée coté cathodique (N ₂) | 160 |

| | |
|--|------------|
| C- Influence de la pression partielle d'hydrogène | 161 |
| D- Influence de l'épaisseur de la membrane | 162 |
| 1.3.3- Application sur un générateur multi-cellules | 163 |
| A- Mesure du courant de perméation sur un générateur composé de 3 cellules | 165 |
| B- Mesure du courant de perméation sur un générateur composé de 5 cellules | 167 |
| 1.3.4- Inconvénients de la voltammétrie à balayage linéaire | 167 |
| 1.3.5- Méthode alternative | 168 |
| 2- Etude de la surface électrochimique réellement active par voltammétrie cyclique | 169 |
| 2.1- Principe de la méthode | 170 |
| 2.2- Application sur une PàC mono-cellule | 175 |
| 2.3- Application sur une PàC multi-cellules | 180 |
| Conclusions | 184 |
| Chapitre 4 : Caractérisation et diagnostic de PàC multi-cellules par réseaux bayésiens et reconnaissance de forme | 186 |
| 1- Présentation des moyens expérimentaux | 187 |
| 1.1- Pile à combustible 3M 20 cellules | 187 |
| 1.2- Banc de caractérisation 10 kW | 189 |
| 2- Description du plan d'expériences | 192 |
| 2.1- Qu'est ce qu'un plan d'expériences et quelle est son utilité pratique ? | 192 |
| 2.2- Plan d'expériences retenu dans le cadre du projet DIAPASON | 196 |
| 2.3- Procédure des expérimentations sur la PàC 3M | 198 |
| 3- Analyse expérimentale des résultats | 199 |
| 3.1- Analyse des données expérimentales sur l'empilement de cellules | 199 |
| 3.1.1- Caractérisation par courbe de polarisation | 199 |
| 3.1.2- Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique | 203 |
| A- Pour une densité de courant de 0,2 A/cm ² | 203 |
| B- Pour une densité de courant de 0,5 A/cm ² | 203 |
| C- Pour une densité de courant de 0,7 A/cm ² | 207 |
| 3.2- Analyse des données expérimentales sur les cellules unitaires | 207 |
| 3.2.1- Caractérisation par courbe de polarisation | 207 |
| 3.2.2- Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique | 213 |
| A- Pour une densité de courant de 0,2 A/cm ² | 214 |

| | |
|---|------------|
| B- Pour une densité de courant de 0,5 A/cm ² | 214 |
| C- Pour une densité de courant de 0,7 A/cm ² | 217 |
| 3.3- Dégradations des performances électriques de la PàC durant la campagne d'essais | 218 |
| 3.4- Résumé des données disponibles et identification des jeux de paramètres dégradants | 220 |
| <i>4- Diagnostic de PàC basé sur les réseaux bayésiens et la reconnaissance de formes</i> | 221 |
| 4.1- Introduction et principe | 221 |
| 4.2- Pourquoi les réseaux bayésiens ? | 225 |
| 4.3- Les questions méthodologiques pour le développement d'un réseau bayésien | 226 |
| 4.4- Développement d'un réseau bayésien pour le diagnostic de PàC | 227 |
| 4.4.1- Identification des variables d'entrées | 227 |
| 4.4.2- Traitement des variables d'entrées | 228 |
| A- Discrétisation manuelle et discrétisation manuelle élargie | 228 |
| B- Discrétisation par l'algorithme des K-means | 230 |
| C-Discrétisation par arbre de segmentation | 232 |
| 4.4.3- Vérification des données disponibles | 233 |
| 4.4.4- Apprentissage du réseau bayésien | 234 |
| 4.4.5- Optimisation du réseau bayésien | 236 |
| 4.5- Performances des classifieurs bayésiens supervisés | 237 |
| 4.5.1- Influence de la taille de la base de données d'apprentissage | 237 |
| 4.5.2- Influence de la méthode de discrétisation des variables continues | 238 |
| 4.5.3- Influence de la qualité des données expérimentales et du nombre de variables | 239 |
| 4.5.4- Influence de la structure du réseau bayésien | 240 |
| 4.5.5- Réseau bayésien « optimal » | 240 |
| Conclusions et perspectives | 242 |
| Conclusions générales et perspectives | 245 |
| Annexes du chapitre 4 | 250 |
| Références bibliographiques | 263 |

Ce travail de thèse a notamment débouché sur les publications, communications et rapports scientifiques suivants :

- Articles dans des revues internationales ou nationales avec comité de lecture répertoriées dans les bases de données internationales :

[Was10] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard, M. Anwar, *Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on PEMFC performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques*. J. Power Sources, (2010), Vol. 195, n°4, pp. 984-993. Ed. Elsevier.

[Tia] G. Tian, S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, X. François, *Identification of failed cells inside PEMFC stacks in two cases: anode / cathode crossover and anode / cooling compartment leak*. Int. J. Hydrogen Energy, (2010), Vol. 35, n°7, pp. 2772-2776. Ed. Elsevier.

[Tia08] G. Tian, S. Wasterlain, I. Endichi, D. Candusso, F. Harel, X. François, M-C. Péra, D. Hissel, J-M.Kauffmann, *Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks*. J. Power Sources, (2008), Vol. 182, n°2, pp. 449-461. Ed. Elsevier.

[Was] S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, X. François, M-C. Péra, D. Hissel, *Durability Test Results of a PEMFC Operated at Over-Nominal Temperature with Low Humidified Reactants*. ASME Journal of Fuel Cell Science and Technology, (Avril 2010), Vol. 7, n°2.

- Communications avec actes dans un congrès international ou national :

[Was09] S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, *Development of a High Voltage Impedance Spectrometer for the Characterization and Diagnosis of Large PEFC Stacks*, European Fuel Cell Forum 2009, (29 juin - 2 juillet), Lucerne, Suisse.

[Was09-1] S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, X. François, *First results obtained with an impedancemeter developed for the diagnosis of large PEFC stacks*, Electromotion, EPE Chapter "Electric Drives", Joint Symposium, Lille, (1 - 3 juillet 2009), 6 pages.

[Was08] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard, M. Anwar, *An experimental study of the temperature, relative humidity and flow rate effects on the performances of a single PEMFC*, FDFC 2008, Nancy, (10 - 12 décembre 2008), 12 pages.

[Tia08-1] G. Tian, S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, X. François, *Identification of failed cells inside PEMFC stacks in two cases: anode / cathode crossover and anode / cooling compartment leak*, HyForum 2008. Changsha, Chine, (3 - 4 août 2008), 5 pages.

- Communications orales sans actes dans un congrès international ou séminaire national :

[Moç09] Ph. Moçotéguy, N. Steiner, S. Wasterlain, D. Hissel, D. Candusso, F. Harel, V. Raimbault, P-A Bliman, M. Sorine, A. Giraud, F. Auzanneau, S. Rosini, X. François, *Elaboration of a non intrusive diagnosis tool for the detection of water management defaults and CO poisoning in PEMFC stacks*, Workshop "Diagnostics Tools for Fuel Cell Technologies". Trondheim, Norvège, (23 - 24 juin 2009).

[Can09] D. Candusso, S. Wasterlain, F. Harel, X. François, D. Hissel, M.C. Péra, W. Charon, P. Lesage, G. Tian, A. De Bernardinis, G. Coquery, *Méthodologies expérimentales pour identifier les cellules défaillantes dans les stacks PEM - Cas des fuites de réactifs*, Journées CNRS Système PAC - Thème diagnostic. Délégation CNRS de Paris A, Ivry-sur-Seine, (8 et 9 janvier 2009).

- Communications par affiche dans un congrès international ou national :

[Was09-2] S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, X. François, Ph. Moçotéguy, *Experimental methods for the diagnosis of PEMFC stacks*, Workshop "Diagnostics Tools for Fuel Cell Technologies". Trondheim, Norvège, (23 - 24 juin 2009).

[Tia07] G. Tian, S. Wasterlain, I. Endichi, D. Candusso, F. Harel, X. François, M-C. Péra, D. Hissel, J-M. Kauffmann, *Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks*, International workshop on degradation issues in fuel cells. Hersenessos, Grèce, (19 - 21 septembre 2007).

- Rapports de recherches :

S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, *Rapport d'essais FC LAB sur la PAC 3M 20 cellules - Courbes de polarisations - Impédancemétrie*, Projet ANR PAN'H DIAPASON (FC LAB). 41 pages, (novembre 2009).

S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, *Rapport d'essais. Courbes de polarisation stack 3M 5 cellules. Essais préliminaires*, Projet ANR PAN'H DIAPASON (FC LAB). 11 pages, (juillet 2008).

S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, *Livrable 2.2 : Description de la méthode d'analyse par spectroscopie d'impédance : fréquences d'étude*, Projet ANR PAN'H DIAPASON (FC LAB). 10 pages, (juin 2008).

Notations

Chapitre 1

| | |
|--------------|--|
| C | Le nombre d'électrons transférés par réaction / l'atome de carbone. |
| CH_4 | La molécule de méthane. |
| CO | La molécule de monoxyde de carbone. |
| CO_2 | La molécule de dioxyde de carbone. |
| D | Le coefficient de diffusion [$cm^2.s^{-1}$]. |
| e^- | L'électron [$-1,60217653 \times 10^{-19}$ C]. |
| F | La constante de Faraday [96485 C.mol $^{-1}$]. |
| H^+ | Le proton [$+1,60217653 \times 10^{-19}$ C]. |
| H_2 | La molécule de dihydrogène. |
| H_2O | La molécule d'eau. |
| H_2S | La molécule de sulfure d'hydrogène. |
| H_2SO_3 | La molécule d'acide sulfureux. |
| H_2SO_4 | La molécule d'acide sulfurique. |
| i | Le courant électrique [mA]. |
| i_{H_2} | Le courant débité par la PàC pour une alimentation en hydrogène pur [A]. |
| $i_{H_2/CO}$ | Le courant débité par la PàC pour une alimentation en H_2 et CO dilué [A]. |
| n | Le nombre d'électrons transférés par réaction |
| N_2 | La molécule de diazote |
| NH_3 | La molécule d'ammoniac. |
| NH_4^+ | L'ion ammonium. |
| NO | La molécule de monoxyde d'azote. |
| NO_2 | La molécule de dioxyde d'azote. |
| OH^\cdot | Le radical hydroxyle |
| pH | Le potentiel hydrogène. |
| Pt | Le platine / site de platine libre. |
| $Pt-x$ | Un site de platine occupé par l'espèce adsorbée x . |
| Pt_2^+ | L'ion platine II. |
| Pt_4^+ | L'ion platine IV. |

| | |
|----------------------|---|
| r | Le rayon de la particule de platine [m]. |
| SO_2 | La molécule de dioxyde de soufre. |
| SO_3 | La molécule de trioxyde de soufre. |
| SO_3H | Le site sulfonique. |
| t | Le temps [s]. |
| V | La tension [V]. |
| V_m^{Pt} | Le volume molaire de platine [L.mol ⁻¹]. |
| θ_{CO} | La surface électroactive normalisée ayant adsorbé des molécules de CO. |
| $\mu_{Pt}(r)$ | Le potentiel chimique d'une particule de platine de rayon r [J/mol]. |
| $\mu_{Pt}^0(\infty)$ | Le potentiel chimique d'une particule de platine de rayon infini [J/mol]. |
| γ | L'énergie interfaciale [J]. |

Chapitre 2

| | |
|------------|--|
| a_i | Des coefficients constants. |
| b_i | Des coefficients constants. |
| C | Le condensateur [F]. |
| e_1 | La valeur maximale de la tension d'harmonique 1 [V]. |
| e_2 | La valeur maximale de la tension d'harmonique 2 [V]. |
| $e(jw)$ | La tension sous forme complexe [V]. |
| $e(t)$ | La tension instantanée [V]. |
| e_{dc} | La tension moyenne [V]. |
| E_E | Le potentiel d'électrode [V]. |
| $E^{(i)}t$ | Les dérivées i ème des fonctions entrées par rapport au temps. |
| E_{max} | La valeur maximale de la tension [V]. |
| $H.R$ | L'humidité relative [%]. |
| H_3O^+ | Le proton hydraté. |
| i_1 | La valeur maximale du courant d'harmonique 1 [A]. |
| $i(jw)$ | Le courant sous forme complexe [A]. |
| $i(t)$ | Le courant instantané [A]. |
| i_{dc} | Le courant moyen [A]. |
| j | La densité de courant [A/cm ²]. |

| | |
|-------------|--|
| J_E | Le courant faradique produit à l'électrode [A]. |
| l | L'épaisseur de la membrane [m]. |
| L | L'inductance [H]. |
| P_W | L'exposant dans l'équation de l'impédance d'une Warburg. |
| R | La résistance [Ω]. |
| R_W | Le terme résistif dans l'équation de l'impédance d'une Warburg [Ω]. |
| S | La surface [m ²]. |
| $S^{(i)}_t$ | Les dérivées i ème des fonctions sorties par rapport au temps. |
| T | La température [K]. |
| T_W | Le terme temporel dans l'équation de l'impédance d'une Warburg [s]. |
| w | La pulsation électrique [rad.s ⁻¹]. |
| W | L'impédance de Warburg [Ω]. |
| Z | L'impédance complexe [Ω]. |
| φ | Le déphasage de Z [rad]. |
| θ | Le déphasage entre la tension et le courant [rad]. |
| ρ | La résistivité de l'électrolyte [$\Omega.m$]. |

Chapitre 3

| | |
|---------------------|---|
| C_{DC} | La capacité de double couche électrochimique [F]. |
| E | Le potentiel d'électrode de travail [V]. |
| E_{Theor}^{OCV} | Le potentiel à vide théorique [V]. |
| E^0 | Le potentiel thermodynamique réversible [V]. |
| E_{repos} | Le potentiel cathodique au repos sous un environnement H ₂ / N ₂ [V]. |
| I_{dc} | Le courant de double couche électrochimique [A]. |
| I_{lim} | Le courant électrique dans des conditions de transfert de masse maximal [A/cm ²]. |
| L | Le chargement en platine par unité de surface sur l'électrode de travail [g.Pt/cm ² de membrane]. |
| N_{H_2} | Le nombre de moles d'hydrogène par unité de surface et de temps qui traversent la membrane [mole/cm ² /s]. |
| $P_{H_2}^{anode}$ | La pression partielle de dihydrogène à l'anode [bar]. |
| $P_{H_2}^{cathode}$ | La pression partielle de dihydrogène à la cathode [bar]. |
| $P_{H_2 electrode}$ | La pression partielle de dihydrogène à l'anode [bar]. |
| $P_{O_2 electrode}$ | La pression partielle de dioxygène à la cathode [bar]. |
| $P_{relatif}$ | La pression relative [mbar.abs] |

| | |
|-------------------|--|
| $Pt(1XX)$ | La surface cristalline d'adsorption (1XX) des protons. |
| Q | La densité de charge adsorbée ou désorbée à l'électrode de travail (C/cm ²). |
| Q_{dc} | La quantité de charges électriques produites par la double couche [C]. |
| $v, V_{balayage}$ | La vitesse de balayage [mV.s-1]. |
| V_{DDP} | La différence de potentiel appliquée aux bornes d'une cellule [V]. |
| \bar{x} | La moyenne d'une distribution normale. |
| σ | L'écart-type d'une distribution normale. |
| Γ | La quantité de charges moyenne nécessaire à l'oxydation/ la réduction d'une monocouche de protons sur les trois faces cristallines du polycristallin de platine [210×10^{-6} en C/cm ²]. |

Chapitre 4

| | |
|-------------|---|
| a_x | Les coefficients du modèle mathématique. |
| \hat{E} | Le taux de bonne prédiction [%]. |
| f | La fonction mathématique reliant la réponse du système aux différents facteurs. |
| HRa | L'humidité relative anodique [%]. |
| HRc | L'humidité relative cathodique [%]. |
| i_0 | Le courant d'échange [A]. |
| m | Le nombre d'échantillons dans une base de test. |
| $P(X)$ | La probabilité a priori de X [%]. |
| $P(X Y)$ | La probabilité a posteriori de X sachant Y [%]. |
| r | Les erreurs de classement sur un ensemble. |
| R_{ct} | La résistance de transfert de charge [Ω]. |
| Sa | Le facteur de stœchiométrie anodique. |
| Sc | Le facteur de stœchiométrie cathodique. |
| x_n | La variable d'origine dans l'intervalle [-40°C ; 60°C]. |
| \bar{x}_n | La moyenne de l'intervalle d'origine de x_n . |
| u | La variable centrée réduite dans l'intervalle [-1 ; 1]. |
| α | Le coefficient de transfert de charge compris entre [0 , 1]. |
| ΔV | La surtension d'activation [V]. |

Abréviations

| | |
|-------------------|--|
| AC | Alternating Current. |
| ANR | Agence Nationale de la Recherche. |
| BF | Basse Fréquence. |
| CED | Charge Electronique Dynamique. |
| CEE | Circuit Electrique Equivalent. |
| Cell _x | La cellule n°x. |
| CPE | Constant Phase Element. |
| CPG | Chromatographie à Phase Gazeuse. |
| CPL | Chromatographie à Phase Liquide. |
| DC | Direct Current. |
| DIAPASON | Méthodes de DIAGnostic pour Piles à combustible pour les applications Automobile et Stationnaire sans instrumentatiON. |
| EA | Emission Acoustique. |
| EDF | Electricité De France. |
| EME | Ensemble Membrane Electrode. |
| EXAFS | Extended X-Ray Absorption Fine Structure. |
| FC LAB | Fuel Cell Lab à Belfort. |
| GDL | Gas Diffusion Layer. |
| HF | Haute Fréquence. |
| IC | Interruption de Courant. |
| INRETS | Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité. |
| IRM | Imagerie par Résonnance Magnétique. |
| K-K | Kramers-Kronig. |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage. |
| OR | Ostwald Ripening. |
| PàC | Pile à combustible. |
| PAN-H | Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible. |
| PEM | Proton Exchange Membrane. |
| PEMFC | Proton Exchange Membrane Fuel Cell. |
| PSA | Peugeot Société Anonyme. |
| PSI | Paul Scherrer Institut. |
| PWM | Pulse Width Modulation. |
| PXI | PCI eXtensions for Instrumentation. |
| RHE | Reversible Hydrogen Electrode. |
| SEA | Surface Electrochimiquement Active. |
| SIE | Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. |
| SM | Spectroscopie de Masse. |
| VBL | Voltammétrie à Balayage Linéaire. |
| VC | Voltammétrie Cyclique. |

Introduction générale

Dans un contexte économique et environnemental complexe, la société se doit de proposer des solutions à la fois écologiques et économiquement viables. La réduction des gaz à effet de serre, la pénurie des énergies primaires, la protection de l'environnement et enfin la performance économique sont les principaux enjeux. Jusqu'à la fin du XVII^{ème} siècle, la majorité des besoins en énergie est assurée principalement par des énergies renouvelables, telles que le bois, le vent et l'eau. Avec l'accroissement de la population dans les pays qui s'industrialisent, les besoins commencent à poser problèmes. Par exemple en 1850, la densité des forêts en France s'en trouve fortement affectée (presque deux fois moindre par rapport à aujourd'hui). Depuis l'invention du moteur à explosion en 1862, les premiers réseaux électrifiés en 1882 à New-York et Bellegarde en France, les besoins en énergie n'ont eu de cesse d'augmenter au gré des innovations et de leurs industrialisations (voir figure 1). Des problèmes similaires liés à l'essor de la population et à la déplétion des ressources énergétiques apparaissent à nouveau avec les produits pétroliers et gaziers, mais ceux-ci sont d'origine fossile.

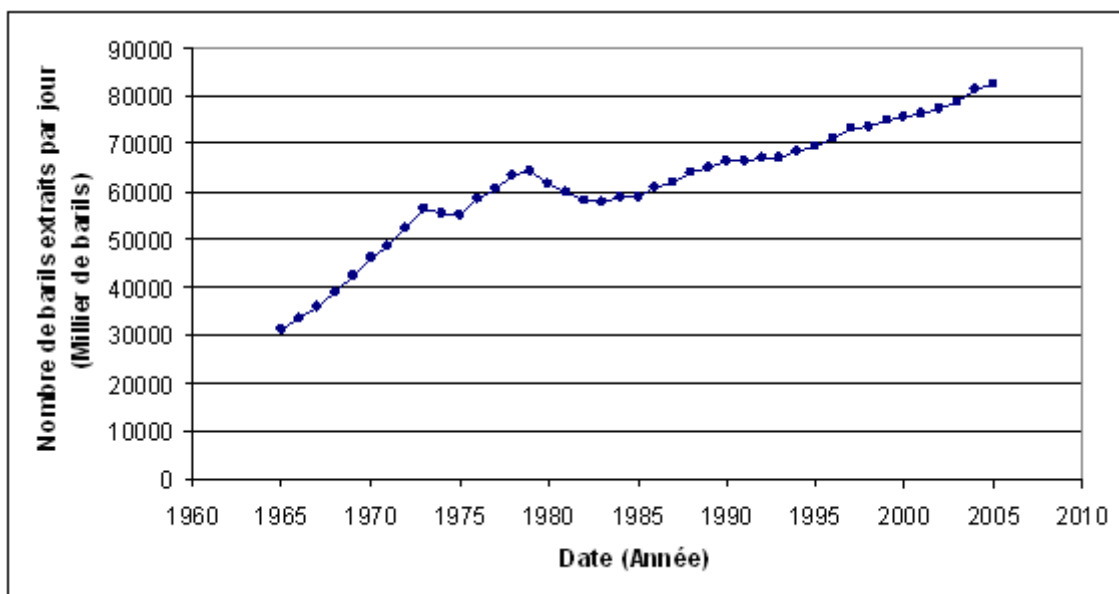


Figure 1. Evolution des extractions de pétrole entre 1965 et 2005 dans le monde.

Source : BP Statistical Review of World Energy, 2006.

La consommation de produits pétroliers, et plus généralement des combustibles fossiles, a des répercussions bien connues sur l'environnement. L'émission de dioxyde de carbone provoquée par la dé-séquestration du carbone fossile contribue à augmenter l'effet de serre. Le protocole de Kyoto ouvert à la ratification le 16 mars 1998 est entré en vigueur en Février 2005 ; à ce jour il est ratifié par 172 pays. Le protocole de Kyoto a pour but de réduire les émissions de six gaz à effet de serre qui sont considérés comme responsables en grande partie du réchauffement planétaire de ces cinquante dernières années. Ces six gaz sont : le

dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'hexafluorure de soufre (SF_6), les hydrofluorocarbures (HFC) et les hydrocarbures perfluorés ou perfluorocarbures (PFC). Néanmoins, les deux plus gros émetteurs de gaz à effet de serre qui sont les Etats-Unis et la Chine n'ont toujours pas ratifié cet accord. Pire encore, les émissions ont augmenté de 3,4% par an depuis 2000. D'autre part, seuls quelques pays européens ont réussi à respecter réellement les engagements de Kyoto. En 2009, la conférence de Copenhague sur le climat prévoit de réduire toujours plus les émissions des pays du Nord (principaux pollueurs). D'après une recommandation de la communauté scientifique du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du climat), il faudrait réduire de 50% les émissions mondiales pour limiter le réchauffement planétaire à 2°C en 2050.

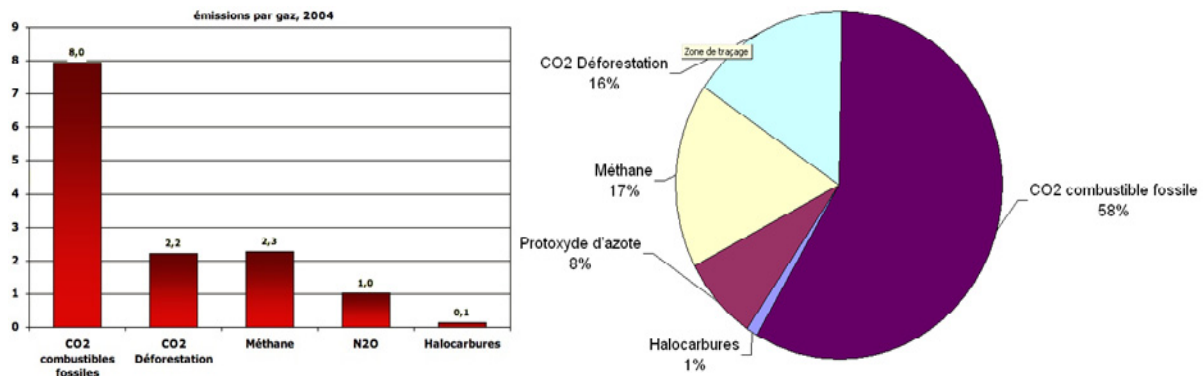


Figure 2. Répartition des émissions humaines de gaz à effet de serre par gaz en 2004, en milliards de tonnes équivalent de carbone. *Source : Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, 2007.*

Pour remédier en partie aux problèmes de pollution et de production d'énergie, diverses solutions pour produire de l'énergie propre ont été ou sont en cours de développement. Cependant, il faut garder à l'esprit que ces solutions nécessitent un « carburant » pour fonctionner. Ces carburants, tout comme le système de production d'énergie, ne doivent pas générer d'émissions nocives et être disponibles en quantité importante. Plusieurs solutions sont alors envisageables comme le soleil, le vent (énergies primaires) ou bien encore l'hydrogène (vecteur énergétique). La molécule d'hydrogène est d'ailleurs très intéressante car il s'agit de la molécule la plus abondante sur terre. Néanmoins, l'hydrogène est instable et n'existe pas à l'état naturel. On le retrouve le plus souvent associé à d'autres éléments tels que l'oxygène (comme dans l'eau, H_2O). De plus, compte tenu du fait qu'il ne possède qu'un électron sur sa couche de valence, l'hydrogène a une très forte tendance à se regrouper avec une autre molécule d'hydrogène pour former du dihydrogène H_2 (appelé très fréquemment hydrogène). Possédant une énergie massique importante (39,4 kWh/kg), soit environ trois fois celle de l'essence (12,5 kWh/kg), ce vecteur énergétique est généralement considéré comme un substituant possible au pétrole. Si aujourd'hui plusieurs systèmes de production/ conversion d'énergie utilisent l'hydrogène, la pile à combustible (PàC) est cependant la plus à même d'utiliser ce vecteur énergétique. La (PàC) fut découverte vers 1838 par le chimiste Christian Friedrich Schönbein et l'anglais William Robert Grove.

Une PàC basse température à électrolyte polymère (PEFC ou PEMFC) est composée au minimum de 5 éléments pour un module élémentaire (voir figure 3). Les deux plaques d'extrémité assurent le maintien mécanique de l'ensemble et servent aussi à l'alimentation en gaz ainsi qu'au refroidissement de la cellule. Le matériel utilisé pour la construction de ces plaques varie suivant le constructeur (aluminium, matériaux composites...). Leur participation à l'évacuation de la chaleur fait qu'elles sont parfois pourvues d'ailettes. Cependant, ces plaques doivent répondre aux impératifs suivants : rigidité et résistance à la corrosion.

C'est aux bornes des plaques collectrices de courant que l'on connecte la charge électrique. Généralement recouvertes d'une fine couche d'or, elles doivent présenter le minimum de résistance aux transferts d'électrons.

Des joints sont nécessaires pour assurer l'étanchéité entre compartiments et vis-à-vis de l'extérieur. Les déformations physiques subies par l'empilement de cellules peuvent entraîner d'importantes fuites au sein des compartiments. L'utilisation de joints souples est alors indispensable. Réalisés généralement à partir de silicone, ils doivent être particulièrement résistants en milieu acide et corrosif.

Les plaques de distribution en gaz réactifs (ou plaques bipolaires) assurent l'amenée des gaz depuis l'entrée de la PàC jusqu'à la couche de diffusion. Ces plaques peuvent servir en outre au passage du fluide calorifique. Généralement construites en graphite usiné, les dernières solutions sont à base d'acier galvanisé embouti et permettent d'entrevoir une réduction des coûts de fabrication pour la grande série.

Enfin, une PàC repose également sur un ensemble appelé couramment Ensemble Membrane Electrode (EME), ou encore cœur de pile. Le dispositif est composé d'une membrane échangeuse de protons et de deux électrodes chargées en platine et thermocollées de chaque côté de l'électrolyte. La membrane est réalisée à partir de matériaux ionomères comme le Nafion® de DuPont™ ou les électrolytes du constructeur Gore™. Ces membranes, soumises à des milieux acides et corrosifs, doivent présenter une bonne résistance chimique à ce type d'environnement. Les contraintes mécaniques dues à la nature de la membrane, à l'eau présente dans la membrane, aux surpressions ainsi qu'à la température de fonctionnement (entre 50°C et 85°C) peuvent provoquer des déformations de la membrane. Ces effets de contraction/ expansion de l'électrolyte réduisent la durée de vie de la membrane. Il faudra donc veiller à ce que la membrane supporte ces contraintes sans donner lieu à des dégradations importantes des performances. La membrane doit aussi être imperméable aux gaz réactifs. Le passage de molécules d'hydrogène ou d'oxygène à travers l'électrolyte présente en effet des risques en termes de sécurité (domaine d'explosivité de l'hydrogène), mais entraîne aussi une réduction du rendement global de la PàC ainsi qu'une diminution de sa durée de vie.

La fabrication d'une PàC de type PEFC nécessite l'utilisation de couches de diffusion (GDL pour Gas Diffusion Layer). Ces couches possèdent trois rôles. Tout d'abord alimenter en gaz toute la couche active en ayant une diffusion la plus uniforme possible sur la surface de l'électrode et en limitant les pertes de charge des réactifs (entre les canaux de la plaque bipolaire et la couche active). La deuxième fonction de la couche de diffusion concerne la gestion de l'eau. Elle doit évacuer l'eau produite par la demi-réaction de réduction de l'oxygène (comportement hydrophobe). Enfin, elle doit assurer le passage des électrons avec une résistivité minimale. Les éléments principaux constituant la GDL sont le polytétrafluoroéthylène et le carbone. La couche active microporeuse des électrodes est la zone où se produisent les réactions électrochimiques. Elle doit assurer le passage des gaz jusqu'aux grains de platine, la conduction des électrons et assurer le passage des protons entre les sites catalytiques et la membrane. Constituée principalement de carbone, une très faible quantité de platine y est déposée, entre 0,2 mg/cm² et 0,8 mg/cm². La réduction du chargement en platine a été rendue possible grâce à la réduction de la taille des grains de platine (quelques nm environ) rendant l'accessibilité des réactifs aux sites de platine plus aisée.

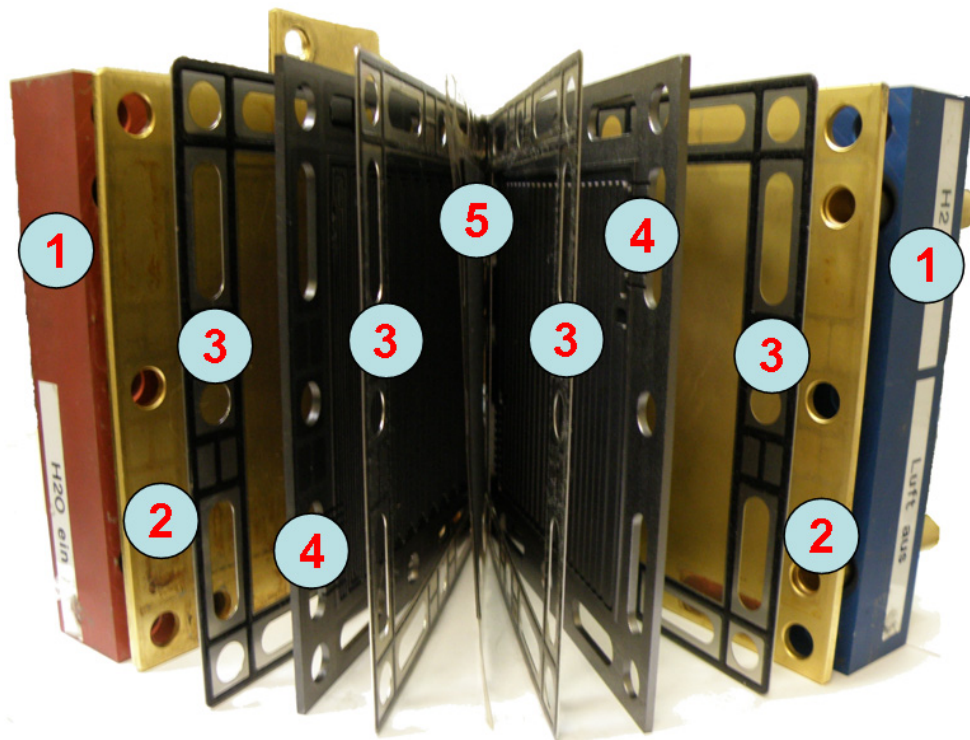


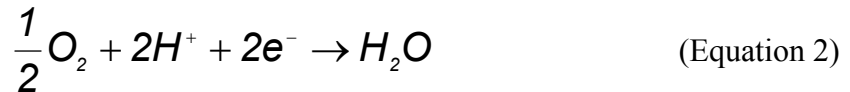
Figure 3. Vue interne des différents composants d'une PàC de technologie PEM, (UBZM).

- 1 : Plaques d'extrémités.
- 2 : Plaques collectrices de courant.
- 3 : Joints d'étanchéité.
- 4 : Plaques de distribution en gaz réactifs.
- 5 : Assemblage membrane électrode.

Le principe de base du fonctionnement d'un générateur PàC est relativement simple. Deux demi-réactions redox se produisent aux électrodes. Le bilan de ces deux demi-réactions produit de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. L'hydrogène est oxydé sur l'électrode anodique (voir équation 1) ce qui génère deux protons et deux électrons. Les électrons sont acheminés par un circuit électrique extérieur à la PàC jusqu'aux sites catalytiques cathodiques.



Lorsque 2 protons et 2 électrons produits par la réaction d'oxydation à l'anode atteignent un grain de platine à la cathode, la demi-réaction de réduction du dioxygène est alors possible (voir équation 2). La production d'eau liquide se fait donc uniquement du côté cathodique. En pratique néanmoins, de l'eau est susceptible d'être présente à l'anode en raison des transferts d'eau possibles à travers la membrane et de l'équilibrage des espèces chimiques au sein de la PàC.



Le bilan de la réaction totale (anode et cathode) peut être présenté de cette manière :



La mise en œuvre pratique et le contrôle d'un système PàC sont toutefois considérablement plus complexes que ne le laisse supposer la simplicité des équations chimiques présentées. La dégradation des performances du système au cours du temps est en outre fortement liée aux conditions opératoires appliquées. Les dommages temporels subis par une cellule peuvent être de différents types : chimiques (ex : dégradation des joints d'étanchéité entre les compartiments et l'extérieur liée au milieu acide), mécaniques (ex : phénomène de contraction/ expansion des membranes suite à des cycles d'humidité relative pouvant provoquer des déformations de la membrane), thermiques (ex : pertes d'hydrophobicité des GDL lorsque la température de fonctionnement augmente) ou électrochimiques (ex : l'adsorption d'une espèce hydrocarburée comme la monoxyde de carbone). Certains de ces défauts peuvent être transitoires comme l'adsorption du monoxyde de carbone ou définitifs comme une perte d'étanchéité des joints. L'étude de l'apparition de ces défauts ainsi que la compréhension du processus sont primordiales pour le développement des systèmes PàC et l'augmentation de leur durée de vie. Diverses méthodes ont été mises en place pour investiguer les défauts. Une partie de ces expérimentations sont réalisées *ex-situ*, c'est-à-dire sur des éléments de la PàC qui ont été préalablement démontés de l'assemblage complet. D'autres approches *in-situ* (PàC en fonctionnement) utilisent des capteurs intégrés dans le système, on parle alors de mesures invasives. Les dernières méthodes (à privilégier pour le diagnostic embarqué) sont basées sur une approche toujours *in-situ* mais systémique,

c'est-à-dire en ayant recours à une instrumentation aussi limitée que possible. C'est cette approche qui a été retenue dans le cadre de cette thèse et du projet DIAPASON dans lequel elle s'inscrit.

Le projet DIAPASON vise à développer des méthodes de diagnostic pour les systèmes PàC basées sur une approche « macroscopique » en utilisant le stack comme capteur sans instrumentation fine, mais en surmontant les verrous inhérents aux méthodes existantes (détection pas assez fine, pas assez anticipée, non discriminante). Il s'agit d'un projet soutenu par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), dans le cadre de son programme PAN'H (Plan d'Action National Hydrogène). Les différents partenaires de ce projet sont EIfER (European Institute for Energy Research), le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), l'INRIA (Institut National de Recherche en Informatique et Automatique), Héliion et l'Institut FC LAB.

Dans le premier chapitre, nous introduirons ainsi les besoins d'un système de diagnostic pour une application PàC. Pour cela, nous détaillerons les différentes dégradations et défaillances qui peuvent survenir au cours de la durée de vie de la PàC. Par la suite, nous détaillerons les stratégies de diagnostic pouvant être envisagées pour cette application particulière. Nous donnerons au travers d'exemples simples les atouts et inconvénients des approches retenues. Enfin, le choix d'une des stratégies sera proposé et constituera la base pour les travaux de diagnostic de cette thèse. Finalement, nous listerons les méthodes expérimentales qui permettent d'extraire le maximum d'informations tout en minimisant l'instrumentation, le coût ainsi que la complexité de mesure. Nous examinerons plus en détails chacune des méthodes et comparerons leurs intérêts respectifs pour le diagnostic de PàC.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons plus précisément la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique et nous montrerons son intérêt pour le diagnostic de PàC. Une grande partie de ce chapitre sera consacrée à la description du développement matériel et logiciel du nouveau système de mesure par spectrométrie d'impédance développé au FC LAB dans le cadre de cette thèse. La validation expérimentale du système se fera par comparaison avec un système d'impédancemétrie disponible dans le commerce. Des graphes d'impédance réalisés à partir de stacks « courts » (empilement de plusieurs cellules) et de stacks « longs » seront aussi présentés.

La troisième partie de cette thèse sera dédiée à la détection de cellules défaillantes au sein de stacks. L'identification d'une cellule en défaut au sein d'un empilement est cruciale en termes de sécurité. Diverses méthodes expérimentales permettant d'identifier précisément la ou les cellules en défaut ont été développées durant cette thèse. L'utilisation de mesures électrochimiques comme les voltammétries cyclique et linéaire sera couplée à des mesures électriques et hydrauliques.

Enfin, la dernière partie de cette thèse sera consacrée à la détection des défauts relevés à partir de l'impédancemètre développé et présenté en deuxième partie de thèse. Un traitement de l'information sera de plus réalisé à partir de méthodes probabilistes. L'approche retenue est basée sur un classifieur bayésien naïf supervisé. Nous détaillerons l'approche et indiquerons pourquoi notre choix s'est porté sur cette solution. Enfin, la validation du module de traitement de l'information sera réalisée à partir d'essais provenant d'une PàC comprenant 20 cellules.

En conclusion, nous expliciterons les avantages et les inconvénients des approches choisies dans le cadre de ces travaux. Nous envisagerons les possibilités d'évolution de l'outil de diagnostic et de l'approche probabiliste proposés.

CHAPITRE 1

État de l'art des techniques de caractérisation et des méthodologies de diagnostic pour pile à combustible de type PEM.

L'intérêt porté au déploiement sur le marché de la technologie PàC connaît actuellement une croissance notable qui se poursuivra sûrement dans les années à venir. De nombreuses équipes de recherche et développement voient déjà la PàC comme substitut du moteur thermique dans les prochaines décennies. Pour preuve, un grand nombre d'industriels dans les secteurs de l'automobile (PSA par exemple), de la production de l'énergie électrique (comme EDF ou AREVA) investissent dans le développement de cette technologie, se proposant ainsi de participer à la recherche de solutions aux problèmes de consommation d'énergie et de pollution par les énergies fossiles.

Cependant, avant de pouvoir commercialiser à grande échelle les PàC, il est nécessaire de connaître parfaitement les relations qui lient performances, durée de vie, dégradations et apparitions de défauts. Les phénomènes physiques en rapport sont souvent complexes et nécessitent des moyens de mesure ou de diagnostic particuliers afin de mettre en lumière la (ou les) cause(s) de défaillance(s) ainsi que son (ou ses) impact(s). Les informations recueillies doivent permettre une meilleure compréhension des phénomènes physiques et se traduire à terme par un contrôle/ commande plus simple ou tolérant aux fautes ainsi que par la conception d'éléments plus performants.

Dans la première partie de ce chapitre, nous introduirons les besoins d'un système de diagnostic pour une application PàC. Pour cela, nous détaillerons les différentes dégradations et défaillances qui peuvent subvenir au cours de la durée de vie du générateur électrique. L'origine des dégradations est divisible en deux types : les premières sont liées à une mauvaise utilisation du système, par exemple à une température de fonctionnement trop importante. La seconde cause découle du vieillissement naturel du système et de ses composants, comme par exemple la corrosion du carbone induite par l'environnement acide et humide à l'intérieur de l'assemblage.

La seconde partie sera consacrée aux stratégies de diagnostic. Nous ne détaillerons pas toutes les stratégies de diagnostic mais seulement celles pouvant être transposées à l'application PàC. Nous donnerons au travers d'exemples simples les atouts et inconvénients des approches retenues. Enfin, le choix d'une des stratégies sera proposé et constituera la base pour les travaux de diagnostic de cette thèse.

La stratégie de diagnostic choisie, il faudra ensuite retenir l'outil (la méthode expérimentale) qui permettra d'extraire le maximum d'informations tout en minimisant l'instrumentation, les perturbations sur le comportement de la PàC, le coût ainsi que la complexité de mesure. Dans la troisième partie, un large panel des moyens expérimentaux appliqué à la PàC est ainsi proposé. Nous examinerons plus en détails chacune des méthodes et comparerons leurs intérêts respectifs pour le diagnostic de PàC.

Finalement, l'action de diagnostic se complète par le traitement du signal de mesure et de l'information contenue. Encore une fois, plusieurs solutions sont envisageables. Il y a tout d'abord les approches par modèles (analytique, semi-empirique ou boîte noire) ou par traitement de l'information (statistique, logique, probabiliste, mesure(s) idoine(s)). Ici, nous nous attarderons sur plusieurs travaux de recherches qui s'articulent autour des thématiques citées ci-dessus. La comparaison des diverses approches doit nous permettre de choisir, en fonction de la stratégie et de l'outil de diagnostic, une technique de traitement de la mesure.

1- Intérêt d'un système de diagnostic pour une application PàC.

Au-delà des difficultés technologiques (rendements énergétiques, puissance et énergie spécifiques et stockage de l'hydrogène) et économiques (coût de fabrication, coût des auxiliaires...) qui sont les plus considérées habituellement au niveau des systèmes PàC à membranes échangeuses de protons, la dégradation des différents constituants au cours du temps en relation avec les sollicitations de différentes origines imposées au système constitue un handicap par rapport aux convertisseurs d'énergie plus traditionnels connus à ce jour. Afin d'être viable économiquement, la durée de vie d'une PàC dans le cadre d'une application automobile est évaluée à 6000 heures, tandis que la plupart des prototypes actuels aux niveaux de puissance significatifs ont une espérance de vie expérimentale comprise entre quelques centaines d'heures et 2500 heures [Wah07],[Har05].

Les défaillances les plus importantes intervenant sur un empilement de cellules de type PEM se situent principalement au niveau de la membrane. Avec des propriétés matérielles antagonistes (utilisation de matériaux poreux devant être imperméables au gaz réactif), le micro polymère perfluorosulfoné constituant la membrane ne permet pas l'étanchéité parfaite entre les compartiments. Le passage de dihydrogène et de dioxygène à travers la membrane rend possible la réaction directe entre ces deux gaz. Le dégagement de chaleur provoqué par

la réaction d'inflammation de l'hydrogène avec l'oxygène crée des points chauds qui détruisent physiquement les micropores de la membrane et augmentent la perméation des gaz réactifs à travers la membrane [Mit06]. L'accroissement du passage de molécules de gaz à travers la membrane induit des dégâts plus prononcés, qui à leur tour permettent un passage des gaz réactifs plus important à travers la membrane, et ainsi de suite. Cet effet « boule de neige » conduit petit à petit à une rupture de la membrane (impliquant son remplacement) [Sch08].

Cependant les dégradations de la membrane ne sont pas dues exclusivement au passage de gaz réactif à travers la membrane. Les conditions opératoires jouent un rôle capital dans la vitesse de dégradation et donc dans la réduction de la durée vie de la membrane et des composants de la PàC en général. L'amélioration de la gestion du système PàC via la détection et l'isolation des conditions dégradantes pourrait permettre de contourner, du moins en partie, la contrainte sur la durée de vie. La mise en place de mesures expérimentales idoines couplées à une analyse fine des résultats joue un rôle critique dans la détection et l'isolation de ces défauts.

2- Synthèse des conditions dégradantes pour les différents constituants de la PàC.

Les causes dégradantes sont de natures diverses et provoquées principalement par les conditions opératoires. L'impact de chaque paramètre sur l'amplitude de la dégradation du composant n'est pas équivalent. Il est intéressant de considérer les différentes sources de dégradations et leurs impacts sur les matériaux. On distinguera deux types de dégradations possibles. D'abord, les dégradations réversibles qui n'impactent pas la durée de vie des composants. Généralement, une modification des conditions opératoires s'avère suffisante pour retrouver les performances électriques initiales. Par opposition à la première catégorie de dégradations, les dégradations irréversibles sont souvent accompagnées d'une modification physique et structurelle définitive des matériaux. Ce type de dégradation affecte directement la durée de vie des éléments. Tous les défauts susceptibles d'affecter la PàC ont pour même conséquence d'abaisser le potentiel des électrodes et donc le rendement énergétique du système PàC. Toutefois, la chute de tension constatée ne permet pas de déterminer l'origine du défaut. Des mesures supplémentaires doivent être effectuées pour isoler la cause du défaut.

2.1- Dégradations des plaques bipolaires.

De par leurs rôles de distribution des gaz réactifs, de support pour le refroidissement et de rigidification de l'ensemble de la cellule, les plaques bipolaires sont soumises à des couples de serrage mécanique importants pour éviter toute fuite de gaz entre les compartiments et vers l'extérieur. Les plaques étant principalement constituées de graphite ou d'acier galvanisé, l'amplitude et l'éventuelle différence entre les couples de serrage sur les

tirants peuvent conduire à des déformations ou à des fêlures. Ce défaut se trouve accentué dans des conditions vibratoires [Wu08-1]. Ces défaillances mécaniques conduisent généralement au démontage de la PàC et au changement des éléments défectueux.

Les températures de fonctionnement couramment appliquées pour une PàC à membrane perfluorosulfonées se situent entre 60°C et 80°C. A ces températures, les possibles fuites en gaz réactifs liées à l'élasticité des matériaux sont minimales. Toutefois, les PàC seront amenées à fonctionner dans des environnements avec une température ambiante négative. La présence d'eau au sein des cœurs de pile et des plaques bipolaires pourra alors donner lieu à des phénomènes de gel. L'eau sous forme solide, en empêchant les gaz réactifs de traverser les canaux de distribution, peut provoquer des surpressions aux niveaux des canaux.

Le milieu acide et humide de la PàC de type PEM associé à certaines tensions d'électrodes entraîne la corrosion des métaux ou des éléments à base de graphite. Les métaux ferreux (et le graphite dans une moindre mesure) sont sujets à l'oxydation et de ce fait à la corrosion (phénomène physicochimique). La corrosion des plaques bipolaires induit systématiquement une augmentation de la résistance électrique [Sch08]. Cette élévation de résistance réduit de façon très importante le rendement global du système. La dissolution d'espèces chimiques (cations métalliques) provoquée par la corrosion des matériaux peut être la cause d'une contamination des sites catalytiques [Wu08-1] ou d'une création d'ions radicaux libres au sein de la membrane qui la détruisent [Fow],[Sch08] et [Wu08-1]. L'accumulation de dépôt liée à la dissolution d'espèces chimiques dans les canaux provoque à long terme l'obturation et la déformation des canaux [Wu08-1] ainsi que la fragilisation de la plaque en question.

La gestion de l'eau liquide est problématique dans le cas des PàC de technologie PEM à membranes perfluorosulfonées [Gon06]. L'accumulation d'eau surtout du côté cathodique, lieu où l'eau liquide est produite par la demi-réaction de réduction, peut empêcher le dioxygène d'atteindre les sites réactionnels. Pour éviter ce problème, il est possible d'ajuster certaines des conditions opératoires comme la température de fonctionnement, le débit de dioxygène, la puissance électrique délivrée et l'humidité spécifique contenue dans le dioxygène en amont de la PàC.

L'obstruction des canaux et l'ébrèchement des plaques ou des canaux de distribution sont les deux seules défaillances susceptibles d'être rencontrées avec l'utilisation des plaques bipolaires actuelles.

L'obstruction des canaux est la conséquence de deux phénomènes : la déposition d'oxydes métalliques induit par le phénomène de corrosion des matériaux ou un excès d'eau liquide présent à l'intérieur d'un compartiment d'alimentation en gaz. Si le premier phénomène n'apparaît que rarement, il est fréquent d'observer une fine couche de rouille à la surface de la plaque. L'obstruction des canaux par de l'eau liquide, plus communément

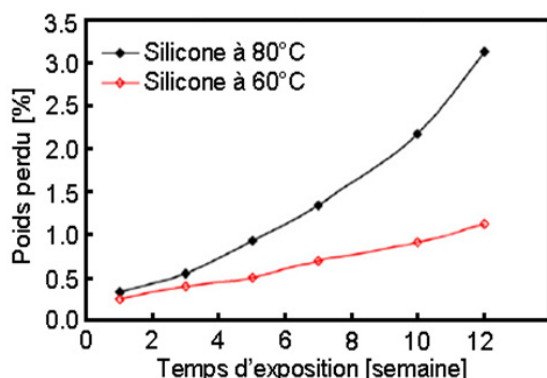
appelée « noyage des canaux », est quant à lui plus fréquent. Le noyage peut provenir de mauvaises conditions d'utilisation [You08] (humidité spécifique des gaz réactifs trop élevée par exemple) ou de fabrication (section des canaux trop étroite).

L'ébrèchement des plaques est aussi la conséquence de deux phénomènes qui peuvent dans certains cas se combiner. La corrosion des plaques bipolaires associées à un couple de serrage trop important ou à une différence de serrage sur les différents tirants sont les deux causes possibles. Il est possible de minimiser ce défaut en sur-dimensionnant géométriquement les plaques et/ ou en appliquant un traitement de surface sur le revêtement de la plaque.

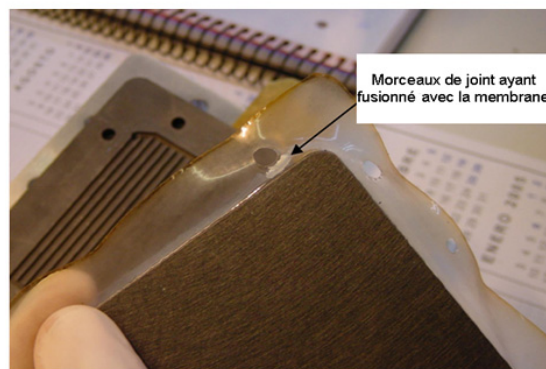
2.2- Dégradations des joints d'étanchéité.

L'étanchéité des compartiments est assurée par des joints placés de part et d'autre de chaque élément de la PàC. Les matériaux utilisés dans les piles de type PEM sont constitués à base de silicone ou de caoutchouc fluoré sur un support généralement en inox.

Les joints de par leur rôle de « séparateurs » doivent présenter une relative élasticité pour assurer un contact planaire correct avec les différents éléments de la PàC. La compression subie par les joints engendre des dégradations plus ou moins importantes suivant la force de compression et la température de fonctionnement du générateur électrique. A faible température, environ 60°C, la décomposition des joints en silicone est moins prononcée que pour une température de 80°C d'après [Tan07-1]. L'acidité de la membrane ainsi que l'exposition des joints à des molécules d'hydrogène induit des dégradations sur les éléments [Pie02],[Sch04]. La dissolution des joints et donc leur rupture mécanique ont été largement discutées dans la littérature scientifique [Pie02],[Sch04],[Cle06],[Tan07-1], [Tan07-2],[Xie05-1],[Du06],[Ahn02]. Un indicateur de la dégradation du joint est la perte de poids en silicone de celui-ci. La dégradation du joint, fortement dépendante de la température de fonctionnement (voir figure I-2.2-1-a), réduit la capacité de rétention des espèces et peut conduire à une perte du couple de compression de l'ensemble (perte de rigidité mécanique), à une fuite de gaz vers l'extérieur et à une fuite de gaz entre les compartiments ainsi qu'à un possible court-circuit entre les plaques bipolaires anodiques et cathodiques. Les ions silicone, calcium et magnésium produits lors de la dissolution du joint ne sont pas évacués de la PàC. Bien au contraire, la migration et l'accumulation de ces ions aux électrodes affecte le comportement hydrophobique de celles-ci et empoisonnent probablement les sites catalytiques [Wu08-1]. La dissolution des joints peut aussi affecter la membrane, conduire à une réduction de sa conductivité et de son intégrité physique [Pie02],[Sch04],[Cle06],[Tan07-2],[Xie05-1],[Du06],[Ahn02]. Lors de fuites internes entre l'anode et la cathode, il est possible que le joint fusionne avec la membrane (voir figure I-2.2-1-b). La rupture d'un joint nécessite l'arrêt du système et le changement des pièces endommagées.



a)



b)

Figure I-2.2-1. a) Effet de la température sur la dissolution des joints, b) Thermocollage du joint sur la membrane à cause d'une fuite interne entre compartiments anode-cathode. *Source* : a) [Tan07-1] b) [Hus07].

2.3- Dégradations des couches de diffusion.

La couche de diffusion (GDL pour Gas Diffusion Layer) est un élément essentiel pour le bon fonctionnement de la PàC. La GDL doit permettre le transfert des gaz sur la totalité de la surface de l'électrode, évacuer l'eau sous forme liquide des couches actives, évacuer la chaleur créée par les réactions électrochimiques, renforcer la tenue mécanique de l'assemblage membrane électrode et propager les électrons entre les plaques collectrices et les couches actives. Généralement fabriquée sur le modèle d'une double couche de carbone poreux, la couche supportrice est fabriquée à partir de fibre de carbone macroporeux (papier tissu ou feutre) et recouverte d'une fine couche composée de poudre de carbone microporeuse et de polytétrafluoréthylène (PTFE) comme agent hydrophobe (voir figure I-2.3-1-a).

Relativement peu de travaux ont été menés sur la dégradation des GDL en fonction des paramètres opératoires et/ ou du temps de fonctionnement. La plupart des travaux réalisés sur l'étude des mécanismes de dégradation des GDL a été faite selon des méthodes ex-situ. Toutefois, il a été admis que le PTFE ainsi que le carbone qui constitue la fine couche microporeuse sont soumis à des attaques chimiques par le biais d'ions radicaux (OH^\cdot) [Fri04]. Ces attaques ont pour résultat la corrosion du carbone et de ce fait sa dissolution, ainsi que celle du PTFE. La dégradation de la couche microporeuse influe sur la résistance électrique [Mat03], [Par04], l'hydrophobicité [Mir04], [Qi02], [Luf99] et la tenue mécanique de la GDL. La dissolution de PTFE entraîne fréquemment d'importantes chutes de performance. [Sch07] a montré que la dissolution du PTFE au sein d'une électrode (couche active et couche de diffusion) induit deux fois plus de pertes électriques que l'agglomération de platine après 1000 heures de fonctionnement; cependant l'auteur n'a pas pu isoler la perte de PTFE liée à la couche de diffusion de celle issue de la couche active. Le potentiel appliqué

in fine aux électrodes et donc aux couches de diffusion influe sur la dissolution du carbone dans les deux couches [Qi06]. La perte en poids du carbone peut aussi être causée par une faible hygrométrie des gaz réactifs [Bor06-1]. L'effet de la température sur la corrosion du carbone des GDL n'a pas encore été clairement établi dans la littérature scientifique. Les expériences réalisées par le Los Alamos National Laboratory [Bor06-1] n'ont ainsi pas montré de lien direct entre la température et la corrosion du carbone, tandis que les auteurs de [Li06] ont visualisé une dissolution du carbone en fonction de la température.

La conservation de l'hydrophobicité des couches de diffusion au cours du temps est un paramètre important pour la fiabilité d'une PàC. Une diminution du comportement hydrophobe des couches de diffusion a été constatée après 11000 heures de fonctionnement dans [Pie02] et après des démarrages à froid [Osz05]. Une perte d'hydrophobicité des GDL se traduit par une incapacité à évacuer l'eau sous forme liquide de l'interface couche active-couche de diffusion. L'accumulation d'eau liquide à cette interface conduit à l'obstruction des pores de la GDL, empêchant les gaz réactifs d'atteindre les sites réactionnels. Le noyage des GDL influe notablement sur les performances électriques du système [Bor06-1], [Bor06-2]. La réversibilité du défaut dépend principalement de la quantité d'eau emprisonnée dans la GDL [Cho05] (voir figure I-2.3-1-b). Dans ses travaux, [Bor04] a montré que la perte d'hydrophobicité est aussi dépendante de la température de fonctionnement.

La compression mécanique des couches de diffusion peut provoquer la rupture des fibres de carbone réduisant de ce fait la conductivité électrique de la GDL. Ainsi, pour des densités de courant approchant les $1\text{A}/\text{cm}^2$, une forte compression des GDL a eu des effets néfastes sur les performances électriques de la PàC [Cha04].

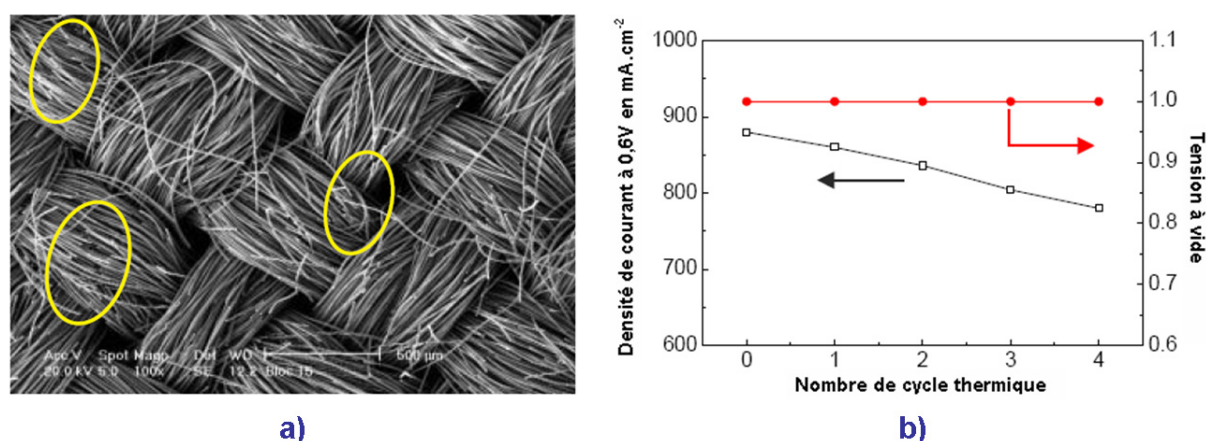


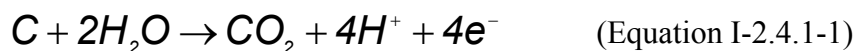
Figure I-2.3-1. a) Imagerie par microscopie à balayage électronique montrant la rupture de fibres de carbone suite à une trop forte compression, b) Effet des cycles thermiques (-10°C ; 80°C) sur la densité de courant à 0,6V. *Source :* a) [Cha04], b) [Cho05].

2.4- Dégradations des couches actives.

2.4.1- Dégradations physiques des couches actives.

Par rapport aux couches de diffusion, les couches actives ont sans doute fait l'objet de davantage de recherches. Siège des réactions électrochimiques, la couche active est primordiale pour le fonctionnement de la PàC. Constituée en grande partie par du carbone pour transférer les électrons, la couche active contient aussi du PTFE pour évacuer l'eau liquide, du ionomère pour conduire les protons et du ou des métaux nobles pour réaliser les réactions électrochimiques. Les métaux nobles utilisés comme catalyseur peuvent varier suivant le constructeur et l'application. Des alliages à base de platine et de ruthénium par exemple ont été développés pour réduire le coût des électrodes, augmenter l'insensibilité aux polluants et accroître la durée de vie de l'électrode. Cependant tous les alliages ont un point commun : l'utilisation de platine comme catalyseur principal. Les principaux atouts du platine résident dans sa résistance à l'oxydation ainsi que dans sa facilité à adsorber des molécules de dihydrogène. Toutefois, son principal handicap est son coût qui est supérieur à celui de l'or. Pour contourner ce problème, des alliages à base de fer ont alors été développés, néanmoins les performances électriques obtenues sont bien inférieures à celles obtenues avec du platine pur ou avec un alliage à base de platine [Zha09],[Cha08].

Soumis au même milieu acide que les autres éléments de la PàC (tension d'électrode, corrosif et humide), les divers constituants de la couche active sont contraints à des effets de corrosion du carbone, dissolution et agglomération du platine. Comme pour la couche de diffusion, la dissolution du carbone est liée à l'amplitude du potentiel de l'électrode et à ses variations cycliques (dans le cas d'applications avec des charges électriques non constantes), à la présence d'eau, à un appauvrissement local ou global en gaz réactif et à la température de fonctionnement de la cellule. Néanmoins, les facteurs prédominants dans la dégradation du carbone sont la tension maximale de l'électrode, ainsi que le nombre de cycles en tension vu par l'électrode [Yod07]. Il a été constaté par [Bor06-2] que la corrosion du carbone se situe principalement à la cathode. Toutefois, dans [Wu08-1], l'auteur indique que la corrosion du carbone côtés anodique et cathodique peut survenir lors de deux phases de fonctionnement bien précises de la PàC. Lors des démarrages et arrêts, la non-uniformité de la distribution du dihydrogène sur l'anode ainsi que le passage d'oxygène à travers la membrane serait un facteur de corrosion pour le carbone. La deuxième phase de fonctionnement dégradante serait due à un appauvrissement en gaz réactifs au niveau des sites catalytiques. L'épuisement en gaz réactifs pouvant être la conséquence d'un bouchon d'eau liquide ou solide, il conduit généralement à une inversion du potentiel de l'électrode [Tan04]. En fonction de l'électrode appauvrie en gaz réactif, les effets peuvent être différents [Qu08]. A l'anode, la corrosion du carbone et l'électrolyse de l'eau sont possibles (voir équations I-2.4.1-1 et I-2.4.1-2 respectivement).



Dans le cas d'un appauvrissement en oxygène, le phénomène de pompe à hydrogène apparaîtra (voir équation I-2.4.1-3).



Les conséquences d'une corrosion du carbone sont une réduction de la tension en sortie de pile [Hin04-1] et une baisse de la surface active réelle à cause du détachement des nano particules de platine [Bor06-2].

Le platine qui compose la couche active dans des ordres de grandeur de 0,2 mg.cm⁻² à ~1 mg.cm⁻² est aussi sensible aux conditions opératoires. La perte de sites catalytiques actifs s'explique par trois principes; l'agglomération de grains de platine, leurs détachements et évacuations hors de la PàC ou dans la membrane.

L'agglomération de platine est le phénomène de grossissement de grains de platine sur le substrat en carbone initialement disséminé sur l'ensemble de l'électrode. Ce phénomène irréversible est généralement expliqué par le mécanisme de « Ostwald Ripening » (OR). Le mécanisme de OR part de l'idée que des grains de platine peuvent se dissoudre dans l'ionomère ou dans un liquide aqueux en ions Pt²⁺ ou Pt⁴⁺ puis se redéposer sur d'autres particules accrochées à la surface en carbone [Bor06-2],[Yas06],[Muk03],[Vir07].

Le mécanisme de OR tire ses origines de la différence des potentiels chimiques entre les particules de platine à charge neutre (voir équation I-2.4.1-4).

$$\mu_{Pt}(r) = \mu_{Pt}^0(\infty) + \frac{2\gamma V_m^{Pt}}{r} \quad (\text{Equation I-2.4.1-4})$$

Avec,

$\mu_{Pt}(r)$: le potentiel chimique d'une particule de platine de rayon r , en J/mol.

$\mu_{Pt}^0(\infty)$: le potentiel chimique d'une particule de platine de rayon infini, en J/mol.

γ : l'énergie interfaciale, en J.

V_m^{Pt} : le volume molaire de platine, en L.mol⁻¹.

r : le rayon de la particule de platine, en m.

Il est aussi possible d'oxyder le platine. L'oxydation du platine conduisant ensuite au grossissement de particules de platine par le même mécanisme que celui décrit ci-dessus. Pour ce faire, il faut que la tension atteinte par l'électrode approche les 1 V par rapport à une électrode réversible à hydrogène (RHE pour Reversible Hydrogen Electrode) [Bor06-2]. En règle générale, plus le potentiel est élevé, plus il induit une accélération du mécanisme d'agglomération. Comme pour la corrosion du carbone, le cyclage en tension du platine stimule encore plus l'agglomération des grains de platine. Dans [Bor06-2], l'auteur a constaté une diminution de 10% de la surface active réellement électrochimique après 2550 cycles et 850 heures de fonctionnement à 100% d'humidité relative. Enfin, la température et l'hygrométrie jouent un rôle important dans le niveau de dégradation par agglomération des sites de platine. Si une augmentation de la température permet d'augmenter les vitesses cinétiques de réaction, elle accélère aussi le mécanisme de OR. L'humidité a le même effet que la température : une augmentation de l'humidité accentue le mécanisme d'accroissement des nano particules de platine. Les grains de catalyseur peuvent voir leur diamètre passer de quelques nanomètres au début de vie de l'électrode à plusieurs dizaines de nanomètres [Yas06],[Vir07].

Enfin, il est possible que le platine se détache physiquement de sa liaison avec la couche de carbone. Ce phénomène se produit lorsque la couche en carbone se corrode. Les grains de platine peuvent alors être évacués vers l'extérieur, dans la membrane ou dans les couches de diffusion [Poz03],[Nak00].

L'effet des températures négatives et plus précisément des cycles thermiques sur l'électrode peut être catastrophique suivant la quantité d'eau « emprisonnée » dans l'électrode. En effet, d'après [Wan07],[Cho04],[Ali08], une baisse significative des performances électriques est constatée après plusieurs cycles thermiques. Dans [Cho04], l'auteur a mesuré une baisse de 2.3% des performances électriques après chaque cycle thermique (80°C ; -10°C). [Mcd04] a quant à lui essayé de trouver une relation liant l'effet des cycles thermiques, la structure de la membrane, la gestion de l'eau, la conductivité ionique, la perméabilité des gaz et la résistance mécanique de la membrane. Tous ces travaux aboutissent à la même conclusion : la présence d'eau à l'interface électrode-électrolyte lors du passage au point de solidification de l'eau conduit à un décollement de l'électrode par rapport à la membrane (voir figure I-2.4.1-1). Ce décollement augmente la résistance électrique de la PàC mais entraîne aussi une diminution de la surface électroactive réelle [Cho04]. Néanmoins, dans leurs travaux [Ali08],[Beg08],[Mcd04] n'ont pas constaté de changement ni dans la structure de l'assemblage membrane-électrode ni dans les performances électriques lors de cycles thermiques sur un générateur multi-cellules déshydraté.

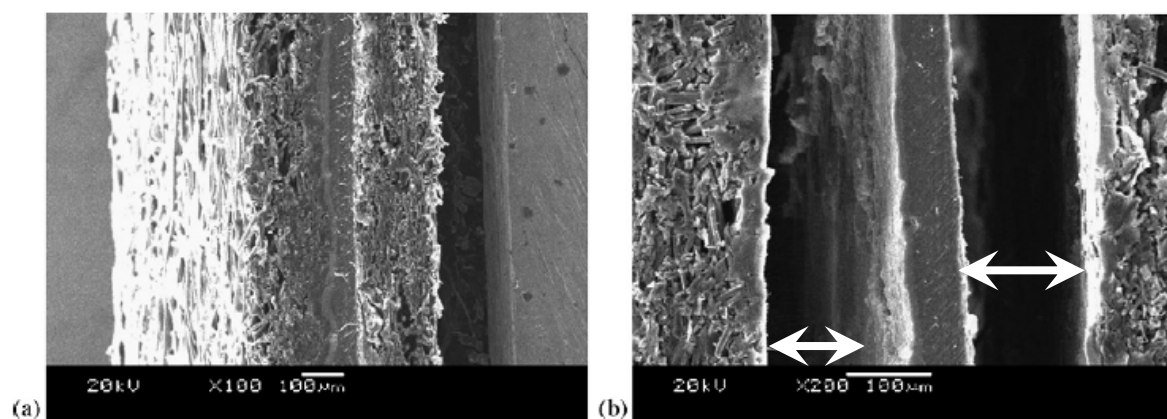


Figure I-2.4.1-1. Imagerie par microscopie à balayage électronique a) ensemble membrane-électrode neuf, b) le même assemblage après un démarrage à froid à -15°C . *Source :* [Wan07].

2.4.2- Dégradations des couches actives par contamination.

Le platine est un puissant catalyseur, capable d'adsorber et de réagir avec plusieurs types d'espèces électrochimiques comme l'hydrogène ou l'oxygène. Toutefois son pouvoir catalytique ne se limite pas aux molécules citées ci-dessus, il est capable d'adsorber plusieurs autres corps chimiques non producteurs d'énergie électrique dans l'application PàC basse température, on parle alors de contaminant. Les contaminants sont multiples ; les plus connus pour la technologie PEM sont le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2) qui sont généralement les sous-produits d'un processus de reformage d'hydrocarbure [Sha07],[Qi03],[Ada05],[Far07]. Le monoxyde de carbone par exemple est deux fois plus facilement adsorbé par le platine que l'hydrogène [Rod00]. Par contre, son oxydation à faible température nécessite une énergie importante qui n'est pas forcément compatible avec l'énergie disponible à l'électrode. Du côté cathodique, l'utilisation d'air ambiant en lieu et place de l'oxygène pose aussi des problèmes de contamination des sites catalytiques de par sa composition (présence de dioxyde de soufre, sulfite, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone...).

Toutes les espèces chimiques ne sont pas nécessairement nocives pour la couche catalytique, par exemple l'azote (N_2) contenu dans l'air à 78% est un gaz inerte qui ne réagit pas avec le platine. Toutefois, certains gaz sont extrêmement néfastes pour la couche active, tels les composés sulfurés (H_2S) et le monoxyde de carbone (CO).

Par la suite, nous détaillerons uniquement la contamination des sites catalytiques et leurs effets pour les molécules suivantes les plus néfastes :

- pour les impuretés contenues dans l'hydrogène : CO, CO_2 , H_2S , NH_3 .
- pour les impuretés contenues dans l'oxygène : NO, NO_2 , SO_2 , SO_3 .

A- Influence du monoxyde de carbone.

Issu du reformat de gaz riches en éléments carbonés et hydrogénés, comme les hydrocarbures, le monoxyde de carbone a des effets sur les performances de l'électrode anodique. Ces effets peuvent être dramatiques suivant son niveau de concentration, le temps d'exposition de l'électrode et la température de fonctionnement de la PàC [Zha02]. L'adsorption de monoxyde de carbone sur les sites actifs empêche les molécules de dihydrogène d'y être adsorbées puis oxydées pour produire les électrons et protons nécessaires à la production d'énergie électrique.

La concentration molaire de monoxyde de carbone joue un rôle prépondérant sur les performances électriques. Pour de très faibles quantités de monoxyde de carbone (≈ 1 ppm), la réduction de l'efficacité électrique est minime [Gar07]. Pour quelques ppm, les dégradations sont réelles [Lem90]. Au-delà de 10 ppm, les performances chutent de façon importante [Che07-1]. La surface recouverte par le monoxyde de carbone limite le courant maximal que la PàC peut débiter. Il est possible de relier empiriquement la surface électroactive recouverte par le monoxyde de carbone au courant maximal délivrable par la PàC [Rod00] :

$$i_{H_2/CO} = i_{H_2} (1 - \theta_{CO})^2 \quad (\text{Equation I-2.4.2-1})$$

Avec,

θ_{CO} : la surface électroactive normalisée ayant adsorbé des molécules de CO,

$i_{H_2/CO}$: le courant débité par la PàC pour une alimentation en H_2 et CO dilué, en A,

i_{H_2} : le courant débité par la PàC pour une alimentation en hydrogène pur, en A.

Pour des débits molaires de CO supérieurs à 100 ppm, la courbe de polarisation présente deux pentes bien distinctes dans le cas d'un catalyseur à base de platine avec ou sans support en carbone [Oet96]. A faible courant, la courbe de polarisation présente une chute de tension élevée qui résulte de l'adsorption et de l'oxydation des molécules de H_2 et de CO. Pour des courants d'ampérage moyen à élevé, le potentiel anodique augmente de telle sorte que le CO s'oxyde en CO_2 conduisant à une plus forte adsorption de H_2 , ce qui entraîne une réduction de la pente de la courbe de polarisation. On appelle cette réaction : réaction du gaz à l'eau.



Cette réaction dépend de la température de fonctionnement de la PàC. Suivant la température de fonctionnement, l'effet inverse peut se produire. On appelle cette réaction : réaction en retour du gaz à l'eau.

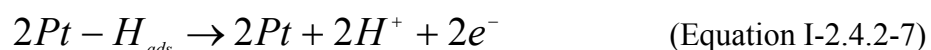


Comme cela a été mentionné précédemment, certains constructeurs utilisent des alliages comme catalyseurs afin de réduire le coût de fabrication des électrodes mais aussi pour diminuer les effets des contaminants. L'utilisation de ruthénium dans des proportions allant jusqu'à 50% a permis de réduire significativement les effets du monoxyde de carbone. Avec l'addition du ruthénium, une seule pente (modérée) est visible sur la courbe de polarisation, laquelle suggère une meilleure tolérance de l'alliage au monoxyde de carbone. Toutefois, le ruthénium est un composant toxique.

La température de fonctionnement joue un rôle important lors d'une contamination par CO. Une température élevée permet une désorption plus facile du monoxyde de carbone par le platine [Rod00],[Div98],[Jia05],[Li03-1] et donc un accès à la couche catalytique pour l'hydrogène.

En plus d'être dégradante, la contamination est évolutive dans le temps. En effet, la contamination de tous les sites catalytiques n'est pas instantanée et nécessite plusieurs heures avant d'être complète [Rod00],[Sey92],[Sch94]. Dans [Jim05], l'auteur a relevé une baisse de 3% de la tension après 6 heures de fonctionnement pour une concentration de CO d'une valeur de 50 ppm.

Le mécanisme d'adsorption du CO reste cependant mal compris. Dans [Che07-1], l'auteur propose le mécanisme suivant :



L'adsorption du CO est possible sur des sites de platine libres ou non. Le lieu spatial de l'adsorption est fortement lié à l'état de surface de l'électrode (rugosité de l'électrode, pression partielle du CO à cet endroit).

Si l'adsorption de monoxyde de carbone peut réduire de façon importante les performances électriques de la PàC, cette dégradation est cependant réversible (au moins partiellement). Plusieurs techniques ont été développées et notamment celle par addition d'une espèce chimique intermédiaire, comme l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène en concentration limitée dans le circuit anodique. Il a été démontré pour une température de fonctionnement de 80°C qu'il suffisait d'ajouter 4.5% d'air au mélange riche en CO (100 ppm) pour éliminer complètement les pertes liées à la contamination des sites réactionnels

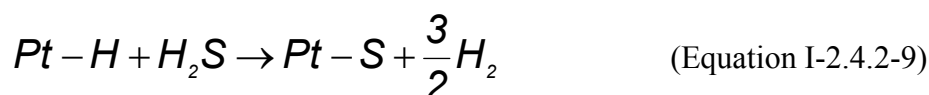
[Got98]. Des travaux ont confirmé cette solution pour éradiquer les effets du monoxyde de carbone [Raj03],[Kni05]. Une autre approche visant à appliquer des potentiels élevés sur l'électrode a été exploitée. Cependant la tension nécessaire pour oxyder le monoxyde de carbone est supérieure au Volt, ce qui entraîne aussi une oxydation du platine. De plus, cette méthode nécessite l'arrêt du système.

B- Influence du dioxyde de carbone.

Le reformage de gaz naturel (formule chimique CH₄) est actuellement le principal moyen utilisé pour produire de l'hydrogène (via un reformeur). Néanmoins, la séparation du méthane produit une forte concentration de dioxyde de carbone (CO₂), environ 25% du mélange [Raj03]. Le CO₂ n'est pas directement une espèce contaminante pour la couche catalytique. Il a été montré dans [Bru02] que le CO₂ peut être adsorbé et oxydé par le platine dans des conditions particulières. Le résultat de l'oxydation produit du CO qui lui est nocif. Le processus d'oxydation du CO₂ a été décrit dans l'équation I-2.4.2-3. La concentration molaire de CO produit par cette réaction dépend de la température de fonctionnement ainsi que de l'hygrométrie à l'anode. Ainsi, dans [Bru02], l'auteur a constaté que la concentration en CO produit par la réaction de l'équation I-2.4.2-3 augmente lorsque la température de fonctionnement et la quantité d'eau liquide à l'anode diminuent. Le même auteur a constaté une chute des performances électriques de l'ordre de 30% pour un potentiel de 0,5V et une concentration molaire de CO₂ de 20%. Comme pour le CO, c'est une contamination évolutive dans le temps et réversible.

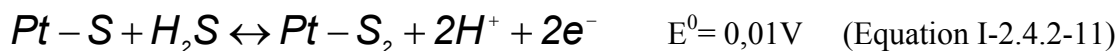
C- Influence du sulfure d'hydrogène.

La facilité d'adsorption des molécules de sulfure d'hydrogène (H₂S) par les sites catalytiques rend cette molécule encore plus nocive que le monoxyde de carbone. D'après [Kni05], la présence de 1.2 ppm de H₂S à 80 °C provoque une chute de tension supérieure à 300 mV au bout de 25 heures d'exposition au mélange gazeux pour une densité de courant de 100 mA/cm². Comme pour le monoxyde de carbone, une contamination à base d'hydrogène sulfuré influence les cinétiques électrochimiques des réactions aux électrodes [Yua07]. Comme pour toute catalyse, la vitesse de réaction électrochimique est dépendante de la température de fonctionnement. Ainsi, [Kni05] a constaté une amélioration de 250% des performances électriques lorsque la température croît de 25°C à 70°C. L'empoisonnement des sites catalytiques par du H₂S rend alors inaccessible l'accès de ces sites aux particules d'hydrogène. Un mécanisme d'adsorption a été proposé dans [Mat84].



Par ce mécanisme, on comprend bien que les sites de platine sont bloqués par le

sulfure. Il est possible aussi que le sulfure de platine s'oxyde suivant le potentiel d'électrode [Moh03].



La désorption des molécules de sulfure accrochées aux sites de platine ne se fait pas dans des conditions standard de fonctionnement [Kni05]. Toutefois, ce défaut est réversible quelle que soit la concentration de H₂S. Pour ce faire, il faut appliquer des sollicitations triangulaires en tension à l'électrode avec une tension maximale dépassant 0.9 V. Contrairement au cas du monoxyde de carbone, l'adjonction d'alliage comme le ruthénium ne permet pas d'augmenter l'insensibilité au H₂S. D'une manière similaire à une contamination au CO, une contamination au H₂S est un phénomène évolutif dans le temps [Mat84].

D- Influence de l'ammoniac.

L'ammoniac (NH₃) est un résidu issu du reformage d'hydrocarbure dans des proportions de 30 à 90 ppm [Uri02]. Le temps d'exposition ainsi que la concentration de NH₃ sont les principaux facteurs de dégradation par l'ammoniac. Après 1 heure de fonctionnement sous un mélange composé de 130 ppm d'ammoniac, une diminution de 420 mV à une densité de courant de 0.8 A/cm² a été observée [Uri02]. Le mécanisme de dégradation par l'ammoniac semble être lié aux protons contenus dans la membrane ou dans l'ionomère de la couche catalytique. Contrairement aux autres contaminants vus précédemment, le NH₃ est très difficilement adsorbé par le platine, laissant envisageable la réaction d'oxydation de l'hydrogène [Hal04]. Toutefois, le NH₃ présent dans les sites polymères réagit avec les protons contenus dans la membrane [Uri02] créant ainsi des ions NH_4^+ . Cette réaction réduit alors la quantité de protons H⁺ dans le conducteur protonique en accroissant de ce fait la résistance ionique. L'augmentation de la résistance protonique a été confirmée dans [Uri02]. L'auteur précise aussi que la résistance ionique n'augmente pas instantanément. Il faut plusieurs heures de fonctionnement suivant la concentration de NH₃ avant que la plupart des protons H⁺ contenus dans le polymère soit épuisée. Concernant la réversibilité de la dégradation, les conclusions des divers travaux scientifiques ont tendance à diverger [Uri02], [Hal04], [Sot03]. Pour des expositions courtes (entre 1 et 3 h), les avis convergent : la dégradation est totalement réversible. Par contre, lorsqu'il s'agit d'exposition prolongée (> 10 heures), les avis sont partagés. En effet, pour [Uri02], le défaut est irréversible même après plusieurs jours de fonctionnement sous dihydrogène pur. Tandis que [Hal04], [Sot03] arrivent à recouvrir une grande partie des performances initiales après 16 heures de fonctionnement sous dihydrogène pur.



E- Influence du monoxyde d'azote.

Le monoxyde d'azote (NO) produit par les moteurs à combustion interne est une espèce qui empoisonne les sites catalytiques. Le NO représente approximativement 85 à 95% des émissions de NO_x (NO+NO₂). Le NO est une espèce chimique capable d'être adsorbée et oxydée en NO₂ (en faible quantité) sur les sites de platine. Son adsorption réduisant le nombre de sites disponibles pour la réduction de l'oxygène, une chute du potentiel est couramment observée. Retrouver les performances originelles est possible après plusieurs heures de fonctionnement sans contaminant ou après une phase de purge à l'oxygène puis à l'azote. Cependant, une légère modification irréversible dans les performances peut persister [Yan06-1].

F- Influence du dioxyde d'azote.

Le dioxyde d'azote (NO₂) est une espèce chimique présente dans l'air à hauteur de quelques dizaines de ppm [Yan06-1]. Bien que très peu étudié, son effet a été mis en évidence par [Moh04]. Il a été démontré que le taux d'empoisonnement ne dépend pas de la concentration molaire de NO₂. Une réduction de 55% du courant délivrable par la PàC a été constatée après une exposition de 12 heures pour une concentration de 5 ppm de NO₂. Des expériences faisant appel à la voltammétrie cyclique ont permis de démontrer que le NO₂ n'est pas une molécule pouvant s'adsorber sur la surface d'un grain de platine. De ce fait, le NO₂ ne modifie pas la surface électroactive réelle mais affecte l'ionomère et/ ou l'interface catalyseur-ionomère. Un mécanisme d'empoisonnement a été proposé par [Moh04]. Les auteurs considèrent comme possible la création d'ions ammonium NH_4^+ dans la membrane. L'empoisonnement par NO₂ est totalement réversible après une exposition de 24 heures à de l'air non contaminé.

G- Influence du dioxyde de soufre et du trioxyde de soufre.

Le dioxyde de soufre (SO₂), de par sa très forte affinité avec le platine, constitue un danger pour la couche catalytique. D'après [Uri05], le seuil de tolérance d'une PàC de type PEM à une température de fonctionnement de 80°C et équipée d'électrodes en platine est d'environ 0.1 à 0.25 ppm. [Kni05] dans ses travaux a montré une baisse de performance de 38% avec seulement 5 ppm de SO₂. Des résultats identiques à partir de la caractérisation de la surface électroactive ont aussi été obtenus dans [Uri05]. Si les effets d'une surconcentration molaire en dioxyde de soufre n'ont pas été investigués, il est possible que des réactions intermédiaires aient lieu, notamment avec les composants carbonés et l'eau [Uri05]. La réaction avec l'eau présente à la cathode pourrait former de l'acide sulfureux (H₂SO₃). L'acide sulfureux étant un acide puissant, le pH de la PàC peut changer et introduire des problèmes de potentiels sur l'électrode cathodique [Che07-1].



L'importance des dégradations par le SO_2 dépend de la quantité d'eau présente au sein de la pile et plus précisément dans le compartiment cathodique. Une teneur en eau élevée conduit à des niveaux de dégradations supérieurs. L'empoisonnement des sites catalytiques par des molécules de dioxyde de soufre étant partiellement irréversible, il est donc inutile d'utiliser de l'oxygène pur pour décontaminer les sites catalytiques. Toutefois, une certaine partie de la surface contaminée est à nouveau active lorsque l'on cesse d'alimenter la pile avec des composants sulfurés [Kni05].

Les mêmes conclusions sont à apporter pour une contamination à base de trioxyde de soufre (SO_3). Non présents naturellement dans l'air, la création de molécules de trioxyde de soufre est possible par le biais des molécules d'oxygène présentes à la cathode :



Les molécules de trioxyde de soufre peuvent à leur tour agir avec l'eau présente dans la cathode pour produire de l'acide sulfurique :



Comme l'acide sulfureux (H_2SO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4) modifie le pH de la PàC et crée des perturbations sur le potentiel d'électrode [Che07-1]. De manière générale, tous les polluants à base de soufre affectent de façon permanente les performances de la pile. Il est donc impératif d'utiliser des filtres pour épurer les composants sulfurés [Che07-1],[Bet04].

2.5- Dégradations de la membrane.

La membrane est l'élément clé des PàC. Sa fiabilité et sa durée de vie font l'objet d'intenses recherches. La bonne gestion hydraulique de l'électrolyte qui est composé de polymère perfluorosulfoné à caractère hydrophile est notamment cruciale pour accroître son espérance de vie. Les dégradations subies par la membrane peuvent être d'origines mécanique, thermique et/ ou chimique/ électrochimique.

Les dégradations mécaniques sont considérées comme les causes principales de défauts à courts termes [Wu08-1],[Mey06]. Elles se traduisent par la présence de déchirures, trous ou perforations. Les dégradations mécaniques peuvent être les conséquences de plusieurs phénomènes. La première cause envisageable pourrait être liée à un problème de conception ou à un défaut intervenant lors du processus de fabrication. Les sollicitations

mécaniques peuvent aussi trouver leurs origines dans les paramètres de fonctionnement et dans les propriétés thermoélastiques de la membrane. La diffusion du solvant contenu dans la membrane est un phénomène lent. De ce fait, lors de sollicitations dynamiques de la PàC, la teneur en eau contenue dans la membrane varie de façon importante. A cause de cette variation d'hygrométrie et en raison aussi des propriétés physiques de la membrane, une contrainte mécanique peut apparaître dans le sens de l'épaisseur de la membrane. Ce stress mécanique dépend de la teneur en eau dans la membrane et de la température de fonctionnement. Pour de faibles quantités d'eau, l'électrolyte a tendance à se rétrécir tandis que pour une forte teneur en eau, la membrane gonfle (de manière similaire à une éponge). D'après [Tan07-3],[Qu08], le rétrécissement de l'électrolyte fragiliserait mécaniquement la membrane, la rendant « cassante ». Tandis qu'une expansion de la membrane pourrait conduire à une pénétration excessive du catalyseur dans la membrane, pénétration qui pourrait déchirer ou perforer la membrane. Cet effet est exacerbé dans le cas où la couche catalytique et la couche de diffusion ne sont pas correctement alignées. La migration et la diffusion de catalyseur ou de joint à l'intérieur de la membrane serait aussi une des causes possibles de la dégradation mécanique de la membrane. Enfin, une différence de pression entre les compartiments anodique et cathodique accélère la dégradation mécanique de la membrane et augmente le risque de déchirure sur les bords de l'Ensemble-Membrane-Electrode (EME) [Tia06]. La plupart des membranes actuelles tolère une différence de pression d'au moins 300 mbar relatif.

La membrane doit aussi assurer la séparation entre gaz réactifs. Cependant, une quantité infime de dioxygène et de dihydrogène parvient à traverser la membrane (même neuve) sous l'effet des pressions partielles, de l'épaisseur de la membrane et de la température de fonctionnement. D'après [Ina06],[Che07-2], le défaut de perméabilité de la membrane serait responsable d'une baisse de 1 à 3 % du rendement électrique. La présence de dioxygène à l'anode et de dihydrogène à la cathode est une source de dégradations directe ou indirecte. La réaction directe des deux gaz réactifs dans la membrane est possible. Cette réaction exothermique induit des points chauds dans la membrane qui la détruisent [Sch08]. Les perforations et trous créés par ces points chauds permettent un débit plus important des gaz à travers la membrane qui à son tour crée des perforations supplémentaires. Ce cycle destructeur conduit à plus ou moins court terme à la rupture mécanique de la membrane.

| Composants | Dégradations | Causes | Conséquences | Gravité |
|----------------------------|-----------------------------------|---|---|-------------------------------|
| Plaque bipolaire | déformations / fêlures | couple de serrage | - fuites des réactifs | irréversible |
| | obstruction canaux | - gel (eau) - accumulation d'eau | - accès gaz réactifs - surpression locale (membrane) | réversible (G ^{II}) |
| | | corrosion | fragilisation | irréversible |
| Joint d'étanchéité | perte d'étanchéité | - exposition à l'H ₂ - milieu corrosif | - dissolution du joint - ↓ conductivité membrane - mélange H ₂ /O ₂ | irréversible |
| Couche de diffusion | corrosion carbone | - radicaux libres | - ↑ résistance électrique | irréversible |
| | dissolution PTFE | - potentiel électrodes - faible H.R | - ↓ rigidité mécanique - accumulation d'eau | |
| | ruptures des fibres C | - couple de serrage | - ↑ résistance électrique | irréversible |
| Couche active | corrosion du carbone | - potentiel électrodes | - ↓ surface active - ↑ résistance électrique | irréversible |
| | dissolution / agglomération du Pt | - cyclage tension - appauvrissement réactif | | |
| | empoisonnement | réactifs contenant impuretés, polluants | - ↓ surface active | dépend des espèces |
| Membrane | assèchement | mauvaise gestion eau | - ↑ résistance électrique - fragilisation membrane | réversible (G ^{II}) |
| | empoisonnement | réactifs contenant impuretés, polluants | - ↓ conductivité membrane | irréversible |
| | perforations | - mélange H ₂ /O ₂ - imprégnation catalyseur | rupture de la membrane | |

Figure I-2.5-1. Récapitulatif des principales dégradations sur une PàC de type PEMFC

La figure I-2.5-1 récapitule l'ensemble des dégradations qui peuvent survenir pendant la durée de vie d'une PàC de type PEM. Concernant le taux d'apparition de ces différentes défaillances sur un parc de PàC évoluant naturellement dans un environnement typique, Moçotéguy et al ont montré que seulement 11% des arrêts imprévus sur un système PàC était dus à la PàC elle-même [Moç07].

3- Les différents types de diagnostic.

3.1- Introduction aux systèmes de diagnostic.

Diagnostic provient du grec « diagnôstikos » qui signifie « capable de discerner ». Le diagnostic doit conduire par le raisonnement à l'identification du fondement d'une erreur, à partir de mesures idoines, de tests ou de symptômes. Il y a donc deux étapes bien distinctes à tout système de diagnostic [Akn08]. En premier lieu : l'examen d'une situation à travers les mesures, tests ou observations. Dans un deuxième temps, la conclusion de ces observations. On cherche principalement à déterminer l'origine du défaut mais aussi parfois ses conséquences éventuelles. Néanmoins dans ces deux phases, différentes philosophies de diagnostic peuvent être mises en place. Nous reviendrons un peu plus loin sur ce point.

Le diagnostic peut être vu comme une action (corrective) après la mesure d'un écart (excessif) entre des valeurs de référence et un certain nombre d'indicateurs (capteur physique ou logiciel). Sa rapidité et sa précision sont autant de critères de différenciation entre les

systèmes de diagnostic. Tout système de diagnostic peut se décomposer en trois modules mis bout à bout [Her08].

Le premier module concerne l'acquisition des données. Cette étape enveloppe les différentes tâches liées à la chaîne d'acquisitions, telles que le conditionnement, la validation et l'analyse de cohérence des signaux. Deux types de mesures sont alors envisageables, les mesures via des capteurs physiques ou par la théorie des estimateurs/ observateurs qui découlent de l'automatique. Nous reviendrons plus en détail sur les capteurs logiciels à la fin de cette partie.

Le second module consiste à mettre en forme l'information précédemment mesurée afin de la rendre exploitable par le système de détection de défaut. Cette étape s'avère fastidieuse et gourmande en temps de calcul, surtout si le nombre d'informations à traiter est volumineux. En règle générale, cette étape se décompose en deux sous étapes : la première consiste à mettre en forme les données (ex : normalisations des données, suppression du bruit dans les données), tandis que la seconde étape consiste à extraire à partir des données organisées des indicateurs de défaut directement exploitables par le module de détection. Ici, deux approches sont à nouveau possibles : les approches avec modèles ou sans modèles. Les approches avec modèles présentent plusieurs avantages comme la possibilité d'identifier le type de défaut ainsi que de rechercher la source du défaut. Un modèle analytique établit des relations causales entre les différentes variables du système, ainsi la présence d'un défaut ou panne (une panne étant un défaut perdurant dans le temps nécessitant un arrêt du système) modifiera les relations physiques liant les variables. Dans certains cas, l'analyse de ces variations permet d'identifier et de localiser la source du défaut. Enfin, l'approche modèle permet une action de contrôle/ commande plus facile en vue d'un fonctionnement en mode dégradé ou pour inhiber le défaut.

A la sortie de ce module, les valeurs discriminantes sont disponibles et prêtes à être traitées dans le module de diagnostic même. C'est dans cette étape que les indicateurs de défaut sont analysés et que le module de diagnostic décide de l'état de fonctionnement du système. On retrouve en général des classifieurs qui ont pour but d'établir un constat sans ambiguïté sur l'état du système. Les classifieurs peuvent être de natures diverses ; ils peuvent utiliser la logique combinatoire tel que les arbres de décision (si indicateur(s) = oui, alors défaut(s) = oui), les statistiques ou probabilités (si indicateur(s) = oui, on estime la probabilité d'avoir un défaut), l'intelligence artificielle comme la logique floue ou les réseaux de neurones.

3.2- Philosophie des systèmes de diagnostic.

La philosophie des systèmes de diagnostic ou la question de savoir comment entreprendre une action de maintenance durant la durée de vie du système peuvent être vues de plusieurs manières. On trouve alors trois grands axes.

Premièrement la maintenance corrective, laquelle a pour principe d'intervenir sur un système après une défaillance ou dégradation de sa fonction afin de lui permettre d'accomplir une fonction requise et ce, même provisoirement. La fonction requise comporte notamment la localisation de la défaillance et son diagnostic ainsi que la remise en état du système avec ou sans modification.

La seconde famille a pour but de réduire la probabilité de défaillance ou de dégradation d'un système. Les actions sont déclenchées selon un échéancier établi à partir d'un nombre prédéterminé d'usages (maintenance préventive systématique), et/ ou des critères prédéterminés significatifs de l'état de dégradation du système (maintenance préventive conditionnelle). La maintenance palliative consiste à remettre provisoirement en état un système afin qu'il accomplisse tout ou partiellement son activité habituelle.

Enfin la dernière famille repose sur la maintenance curative qui a pour principe de rétablir un système dans un état spécifique ou de lui permettre d'accomplir une fonction requise. Cette action de maintenance doit présenter un caractère permanent (modification ou évolution de la tâche confiée au système).

Dans le cadre de la PàC, nous nous contenterons d'examiner les stratégies de maintenance permettant de réparer le système de façon permanente et sans aucune modification ni évolution en fonction des mesures expérimentales.

Prenons deux cas concrets :

➤ Le diagnostic d'une pathologie médicale : Marc souffre de maux de tête à son réveil. À priori Marc n'a rien fait de particulier la veille permettant de justifier une migraine. Les données susceptibles d'être utilisées par le diagnostiqueur sont relatives au patient (âge, sexe, pathologie antécédente, symptômes).

➤ Le diagnostic d'un système économique : Pierre écoute chaque matin le quotidien économique à la radio. Il suit tous les jours depuis 5 ans les cours de la société PILE A COMBUSTIBLE dans laquelle il a investi ses économies. Depuis 5 ans, Pierre a constaté que lorsque que l'indice de la société HYDROGENE baissait de 0,2%, la société PILE A COMBUSTIBLE perdait généralement 4% de sa valeur boursière le surlendemain. Ce matin, il entend à la radio une chute de 0,4 point de la société HYDROGENE. Aussitôt, il téléphone à son banquier pour vendre ses actions. Deux jours plus tard, la société PILE A COMBUSTIBLE perd 10% de sa valeur.

La première différence notable est que le diagnostic médical s'est effectué après une première étape de détection du problème. Marc a détecté sa migraine une fois qu'il avait mal à la tête. Il ne peut pas prévoir la veille (sans cause extérieure évidente) qu'il va souffrir de migraine. Marc doit donc demander à un médecin de l'ausculter pour diagnostiquer l'origine

de son problème et le soigner. La correction de son problème ne s'effectue qu'à postériori du défaut, on appelle cette approche le **diagnostic correctif**.

L'écoute systématique des informations relayées par la radio a permis à Pierre d'anticiper la vente sans perte ou à profit maximum de ses actions. Il a prévu à travers sa connaissance et la mesure des indicateurs la baisse future mais incertaine du titre de la société PILE A COMBUSTIBLE, ce qui lui a permis de réagir à temps. Une telle démarche de diagnostic repose sur un **diagnostic préventif conditionnel**.

Il existe bien d'autres types de diagnostic. Toutefois, ces deux dernières approches semblent les plus à même de permettre de répondre au cahier des charges PàC.

3.2.1- Diagnostic correctif.

Le diagnostic correctif a pour principe de détecter, d'isoler et de corriger le défaut une fois que celui-ci s'est produit. Ce type de démarche est souvent utilisé pour les systèmes dont on ne connaît pas l'évolution de certains composants, soit par manque de connaissance des causes dégradantes (prototype, nouveau modèle...), soit par l'absence de capteur. Simple et peu coûteuse à mettre en œuvre, cette approche ne prend pas en compte le risque de défaillance. Toutefois, il n'est pas toujours possible d'utiliser cette approche, notamment dans les applications à risques où il n'est pas possible d'attendre la défaillance d'un composant critique pour agir, car cette défaillance peut entraîner d'autres dommages non prévus, pouvant être dangereux et générer des coûts prohibitifs.

3.2.2- Diagnostic préventif conditionnel.

Le diagnostic préventif conditionnel est possible, lorsque l'on possède une certaine connaissance de l'évolution du système, ou lorsque l'on est capable de conclure sur l'origine d'un défaut à travers un raisonnement logique et par la mesure idoine de données issues de capteurs. Par définition, il s'agit de la maintenance subordonnée à un type d'évènement prédéterminé (autodiagnostic, information d'un capteur, mesure...).

Le diagnostic préventif conditionnel permet d'assurer une continuité de fonctionnement du système. La décision d'intervention est prise lorsqu'il y a une évidence de défaut imminent (par le biais d'une mesure). Nous avons vu dans la section 1 de ce chapitre, que la PàC est un élément sujet à des dégradations dans le temps. Lors de la conception de la PàC, le constructeur définit des tolérances pour certains paramètres ou composants. Ainsi, une variation minime d'un paramètre ne doit pas forcément entraîner une maintenance, mais le dépassement de la tolérance avant qu'un défaut ne se produise doit quant à lui être détecté, diagnostiqué puis corrigé. Plusieurs objectifs sont visés par le diagnostic préventif : l'amélioration de la fiabilité du matériel, une augmentation des performances du système, la garantie d'une plus grande sécurité humaine et matérielle et enfin, la réduction des coûts d'exploitation du système.

3.3- Capteurs logiciels.

Le recours à des capteurs physiques pour effectuer un diagnostic s'avère parfois problématique suivant le contexte. La place disponible aux alentours du système, le coût et les contraintes environnantes (température, pressions...) sont autant d'inconvénients que l'on peut rencontrer avec l'utilisation d'un capteur classique, si ce capteur existe ! Pour y remédier, l'automatique et la théorie de l'information ont proposé des solutions originales permettant de s'affranchir des capteurs physiques classiques nécessaires lorsque l'on souhaite modéliser analytiquement un système. Appelé couramment estimateur d'état ou observateur d'état, ces systèmes logiciels sont en général une extension d'un modèle représenté sous la forme de représentation d'état. D'un autre côté, un modèle pertinent constitue dans son domaine de validité une approximation d'un système réel. Un observateur d'état permet donc l'estimation et la visualisation de grandeurs non mesurées ou non mesurables en vue d'un possible diagnostic ou plus généralement d'une action de contrôle/ commande, à condition que le système soit préalablement modélisé, et d'un point de vue automatique observable...

Les intérêts pour mettre en œuvre ce type de capteur sont évidents, néanmoins le besoin d'un modèle analytique fin, performant et intégrant le « vieillissement naturel » de la PàC ne rend pas cet outil envisageable avec notre application et notre besoin.

4- Les différents moyens expérimentaux pour faire du diagnostic sur une application PàC.

La mesure par des capteurs des paramètres de fonctionnement d'une PàC doit permettre de détecter les conditions dégradantes et les défauts susceptibles de se produire. Un système PàC est un système multi-physique et multi-échelles dont la maîtrise fait appel à plusieurs sciences : thermique, électrique, électrochimique, chimique, mécanique, fluide et nanomatériaux. Il n'est donc pas possible de récupérer l'ensemble des informations sur chacun de ces domaines scientifiques par le biais d'un seul capteur. Trois approches sont alors possibles : cibler le ou quelques défauts en utilisant le ou les capteurs physiques adéquats, instrumenter de façon plus importante le système à surveiller ou utiliser les méthodes issues de l'automatique comme les capteurs logiciels (observateurs, estimateurs). L'instrumentation massive d'un système est généralement coûteuse et impossible à mettre en œuvre sur un système réel. Tandis que l'utilisation de quelques capteurs internes ou externes aux systèmes ne permet pas une surveillance de l'ensemble du système. C'est pourquoi il est fréquent d'utiliser des capteurs logiciels pour estimer les mesures manquantes. La mise en place de moyens adéquats, multi-défauts et bon marché constitue donc un défi important pour les applications PàC.

Les moyens expérimentaux pour faire du diagnostic peuvent être classifiés suivant leurs types (électrique, physique...), leurs domaines d'applications (nature du défaut mis en

évidence) ainsi que la durée d'acquisition de la mesure. Un résumé visuel des divers moyens expérimentaux pour faire du diagnostic et de la caractérisation de composant est présenté en figure I-4-1. Les méthodes ex-situ permettent de caractériser un composant seul dans un environnement artificiel qui se rapproche des conditions réelles de l'application visée. Par exemple, l'utilisation d'acide sulfurique en remplacement de la membrane polymère [Vie03]. Souvent complexes à mettre en œuvre, ces procédés restent néanmoins utiles pour étudier l'effet direct d'un paramètre. A l'opposé, les méthodes in-situ permettent la caractérisation du ou des éléments sous tests en tenant compte des contraintes réelles de l'application. Généralement plus simple à mettre en œuvre, l'exploitation des résultats est cependant plus ardue et requiert parfois des hypothèses.

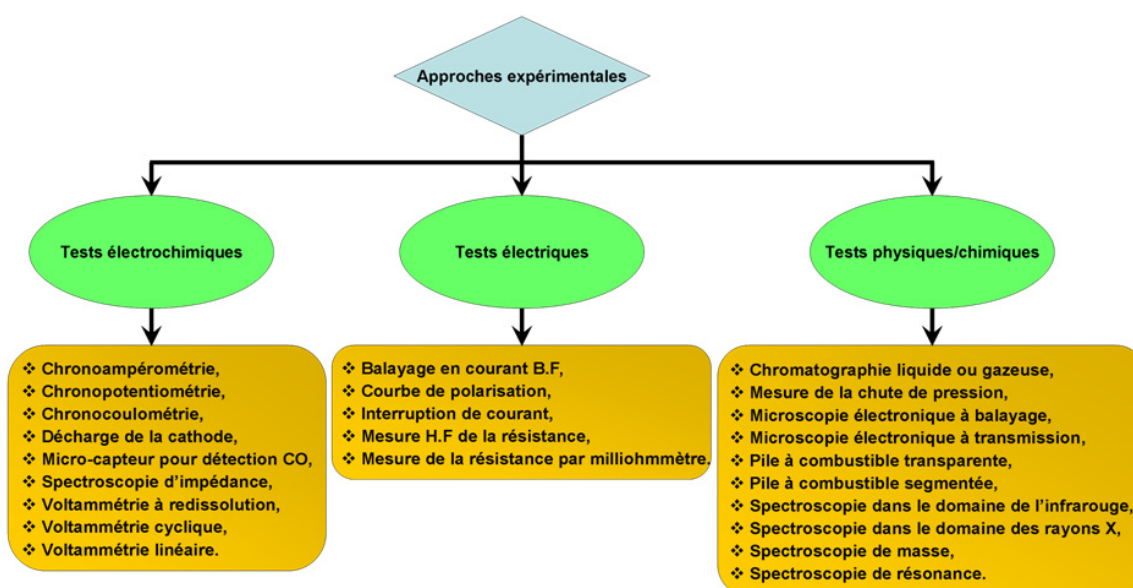


Figure I-4-1. Récapitulatif des principales méthodes de caractérisation et de diagnostic applicables à un système PàC ou à un de ses éléments.

4.1- Méthodes électrochimiques.

La nature électrochimique de la PàC nécessite la mesure et le contrôle des signaux électriques (courant, tension) afin de superviser les processus physico-chimiques se déroulant aux sites actifs des électrodes. Suivant le type de mesure et l'analyse des données, il est alors possible d'obtenir de multiples informations comme la concentration des espèces réactives, les vitesses cinétiques d'oxydation et de réduction des espèces, le coefficient de diffusion de l'eau au sein de la membrane... Les méthodes électroanalytiques consistent à imposer un signal excitateur prédéfini (un signal triangulaire par exemple) et à mesurer la réponse du système.

4.1.1- Chronoampérométrie et chronopotentiométrie.

La chronoampérométrie est une méthode fondamentale en analyse électrochimique. Mise en œuvre pour caractériser des éléments, cette méthode est rarement employée sur des systèmes complets (in-situ). Le principe de fonctionnement est cependant simple. Il suffit d'appliquer une tension à l'électrode sous test puis de réduire instantanément cette tension à un seuil inférieur défini par l'opérateur (impulsion de tension). La mesure et l'analyse de la réponse (courant) en fonction du temps permettent d'étudier la diffusion de l'espèce réactive, la surface électroactive de l'électrode et la concentration molaire de l'espèce. Expérimentalement, il est nécessaire d'utiliser un potentiostat et un montage trois électrodes (électrode de référence, électrode de travail, électrode auxiliaire). Dans cette expérience, le transfert de matière doit être assuré uniquement par diffusion (ou toutefois de façon très prépondérante). Cette technique a été utilisée dans le cadre des PàC de type PEM pour étudier l'activité catalytique [Zig09],[Zig08],[Xu07], pour comparer différentes technologies de couche active (catalyseur et couche supportrice) [Li08-1],[Ger08],[Nik06] et comprendre les phénomènes liés à l'accumulation d'eau liquide dans un compartiment [Mor04],[Ger09]. La surface électroactive, le coefficient de diffusion de l'espèce et la concentration molaire peuvent être déterminés par l'équation de Cottrell [bas01] si le système est dominé par la diffusion de l'espèce électroactive :

$$i = n \times F \times S \times C \times D^{1/2} \times \pi^{-1/2} \times t^{-1/2} \quad (\text{Equation I-4.1.1-1})$$

Avec,

i : le courant électrique, en mA,

n : le nombre d'électrons transférés par réaction,

F : la constante de Faraday, 96485 C.mol⁻¹,

S : la surface de l'électrode, en cm²,

C : la concentration molaire volumique de l'espèce réactive, en mol.cm⁻³,

D : le coefficient de diffusion, en cm².s⁻¹,

t : le temps, en s.

La chronopotentiométrie est une méthode en tout point similaire à la chronoampérométrie, à l'exception près que le vecteur d'entrée (tension) devient la réponse du système et le courant l'entrée. La chronopotentiométrie est cependant moins appliquée que son homologue. La figure I-4.1.1-1 illustre un résultat d'essais par chronoampérométrie obtenu sur une PàC mono-cellule de 1 cm² avec des couches de diffusion percées par laser.

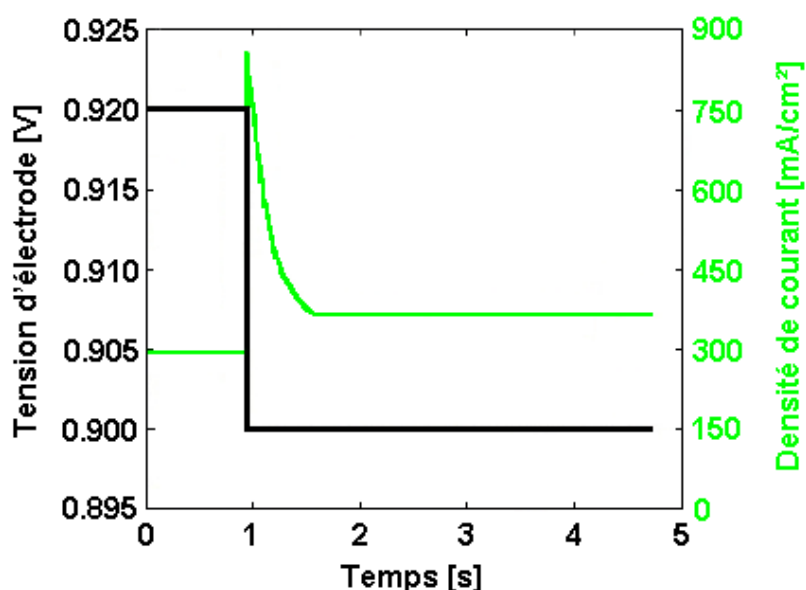


Figure I-4.1.1-1. Exemple d'une mesure par chronoampérométrie. Source : [Rao06].

Bien que principalement utilisées pour l'étude d'une électrode (montage dit demi-cellule), on trouve dans la littérature [Rao06] quelques travaux portant sur l'étude de cellules élémentaires complètes en fonctionnement « normal ». Cependant, ces techniques n'ont jamais été transposées à un générateur multi-cellules.

4.1.2- Décharge à la cathode.

Cette méthode développée par Ballard [Stu05] est une approche in-situ différée et non-invasive. Elle permet la mesure de la résistance ionique de la membrane seule et la détermination du coefficient de diffusion de l'électrode. Cette méthode est basée sur une décharge à courant constant, alors que l'alimentation en gaz réactif sur une des deux électrodes (au choix) est interrompue et le compartiment isolé de l'alimentation en gaz. Pour l'autre compartiment et donc l'autre électrode, un fonctionnement normal est conservé. La détermination de la résistance de la membrane est réalisée par l'équation empirique présentée par [Sri88]. Alors que le coefficient de diffusion de matière est déterminé par la loi de Fick. Cette méthode fournit des informations intéressantes pour le diagnostic. Cependant, le recours à cette méthode présente deux inconvénients importants. Du fait du cloisonnement d'un compartiment, le diagnostic ne s'effectue que lors d'une phase de fonctionnement particulière (en dehors du fonctionnement normal du système). Par ailleurs, le cloisonnement d'un compartiment conduit à une dissolution du platine s'il y a un appauvrissement prononcé en gaz réactif ou un noyage des sites actifs. Le deuxième inconvénient est à imputer à la méthode de traitement de l'information amenant au diagnostic. En effet, l'utilisation de modèles empiriques ainsi que d'hypothèses fortes agit sur la précision des résultats. En outre, cette méthode ne s'applique que sur des cellules unitaires.

4.1.3- Micro-capteurs pour la détection de CO.

Les micro-capteurs permettant la détection du monoxyde de carbone issu d'un reformat riche en éléments carbonés sont particulièrement intéressants en vue du diagnostic. On distingue deux familles de micro-capteurs : les micro-capteurs céramiques et les micro-capteurs à base de membranes et catalyseurs modifiés. Tous ces micro-senseurs sont invasifs dans le système PàC. Les capteurs à base de céramique peuvent être considérés comme des dispositifs de mesure temps réel, tandis que la seconde technologie possède un temps de réponse de plusieurs dizaines de secondes (diagnostic différé). Technologiquement parlant, ces détecteurs se présentent comme des fines couches de quelques μm pour des surfaces de quelques dizaines de mm^2 . Capables de mesurer des concentrations d'une dizaine de ppm à plusieurs milliers de ppm [Has02],[Aza06-1], les capteurs à catalyseur et membranes modifiées utilisent les paramètres électriques issus de la catalyse pour détecter la présence de monoxyde de carbone. Pour les capteurs céramiques, la réaction du CO avec le catalyseur (un alliage cuivre-brome par exemple) [Gop03] modifie la résistance électrique de la fine couche céramique. Cette variation de la résistance électrique est facilement mesurable et utilisable comme moyen de diagnostic.

Même si les micro-senseurs à base de céramique oxyde et non oxyde ont été moins investigués que leurs homologues [Aza06-1],[Gop03],[Aza06-2], cette technologie a montré de surprenantes prédispositions pour la détermination de la concentration molaire en monoxyde de carbone. Insensible à la présence de dihydrogène, la mesure de la résistance électrique est cependant influencée au sein d'un milieu humide [Aza06-2]. Toutefois pour une humidité constante, la détection de CO est possible, malgré le biais résistif induit par l'humidité.

Les micro-capteurs à base de membranes et catalyseurs modifiés ont suscité plus d'intérêt dans la communauté scientifique et technique, en témoignent les brevets déposés par Toyota ou Général Motors [Kaw98],[Gro99],[Gro00]. L'utilisation d'une demi-cellule comme moyen de détection de CO est une méthode antérieure à celle utilisant des détecteurs céramiques, cependant elle souffre notamment d'un temps de réponse proche de la minute à cause du cycle de régénération du catalyseur.

L'utilisation de micro-capteurs est possible pour la détermination du CO dans un générateur électrique de grande puissance. Néanmoins, le besoin de mesure invasive est non conforme avec les objectifs du projet DIAPASON, et notre étude.

4.1.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode d'analyse électrochimique qui est largement utilisée pour caractériser et diagnostiquer les PàC de type PEM ou autres. Développée au départ pour étudier le comportement et l'impédance

fréquentielle des batteries au plomb, elle a été par la suite transposée à l'application PàC. Cette méthode, contrairement à d'autres approches électrochimiques (comme le test par interruption de courant) qui perturbent fortement l'équilibre des électrodes, ne modifie que très peu le potentiel d'équilibre (tension de polarisation) des électrodes. De ce fait, le système est considéré comme quasi-linéaire autour du point de fonctionnement. La SIE est une méthode in-situ, semi-différée et non-invasive qui consiste à appliquer une petite perturbation alternative dont l'amplitude, la phase et la fréquence sont connues. La perturbation pouvant être appliquée sur la tension ou le courant. La réponse du système à cette perturbation dans le cas d'un système linéaire possède une amplitude, une phase et une fréquence propre sans contenu harmonique riche. L'obtention de l'impédance de la PàC à une fréquence donnée se calcule à partir de la loi d'Ohm complexe. Pour obtenir le spectre d'impédance complet tel que celui de la figure I-4.1.4-1-a, il faut répéter la perturbation à des fréquences différentes. Le résultat ou spectre d'impédance obtenu est généralement tracé dans un plan de Nyquist ou Bode (phase, module). Le spectre d'impédance obtenu dans le plan de Nyquist peut être facilement analysé grâce à des circuits électriques équivalents (voir figure I-4.1.4-1-b). Dans ce type d'analyse, chacun des composants électriques passifs (résistance, condensateur, inductance) utilisés modélise une particularité physique ou un processus chimique de la PàC. Tout l'intérêt de la SIE réside dans la possibilité de séparer et d'identifier différents processus dynamiques qui se produisent dans la PàC. La séparation est possible si les phénomènes possèdent des constantes de temps bien distinctes. Cette méthode présente cependant plusieurs inconvénients. Les spectromètres d'impédance sont généralement limités en tension et en courant. L'analyse d'empilements de cellules à forte tension sous condition nominale n'est alors que peu envisageable. Plusieurs artifices ont été développés afin d'approcher les spectres d'impédance obtenus avec un système de mesure dédié (impédancemètre). Ces solutions consistent à polariser la PàC autour d'un point de fonctionnement avec une résistance de puissance puis à injecter à l'aide d'une charge en parallèle un courant sinusoïdal à fréquence variable. La mesure de l'impédance complexe est généralement obtenue à l'aide d'un oscilloscope à voies « synchrones ». Néanmoins la question de la fiabilité et de la qualité de la mesure reste posée. On peut se référencer aux travaux de [Ph109] dans ce domaine. La mesure fréquentielle de l'impédance nécessite un certain temps, temps qui est inversement proportionnel à la fréquence mesurée. Il est donc possible que le système ait évolué entre le début et la fin de la mesure (en particulier à basse fréquence). Ce second inconvénient est particulièrement vrai lorsque l'on est confronté à un défaut évoluant dans le temps comme une contamination par monoxyde de carbone. Pour limiter cet inconvénient, on tronque généralement la plage de fréquence à mesurer, surtout pour les basses fréquences (< 1 Hz).

L'utilisation de la spectroscopie est multiple et permet les études suivantes :

- La modélisation et la caractérisation : principalement à partir de circuits équivalents [Bru04],[Bul02],[Wal01],[Bra05],[Mue98],[Wag98].
- La détermination de l'effet des contaminants sur les performances de la PàC [Wag04],[Kim01],[Wag03].

- L'étude du vieillissement [Cle06],[Sch07].
- La compréhension du mécanisme de réduction de l'oxygène [Par92],[Ant01].
- L'optimisation de l'assemblage membrane-électrode : le chargement en platine [Son01], la concentration de PTFE [Son01], le chargement en Nafion [Son01],[Ant99], l'épaisseur de la membrane [And02-1],[Büc01], l'utilisation d'alliages comme catalyseurs [Zha09],[Cha08],[Wag03],[Ciu99].
- L'optimisation des conditions opératoires : humidification de la cellule [Abe04],[Li03-2],[Fre01], température de fonctionnement [Fre01], pressions et débits des gaz réactifs [You03].
- L'analyse des pertes : pertes par transport de matière [Spr96],[Eik99],[Lef99], pertes ohmiques [Coo05], pertes par transfert de charges [Wag02],[Son01],[Rom03].
- Le diagnostic de PàC [Yua06-1],[Yua06-2],[Mer06],[His07],[Mer02].

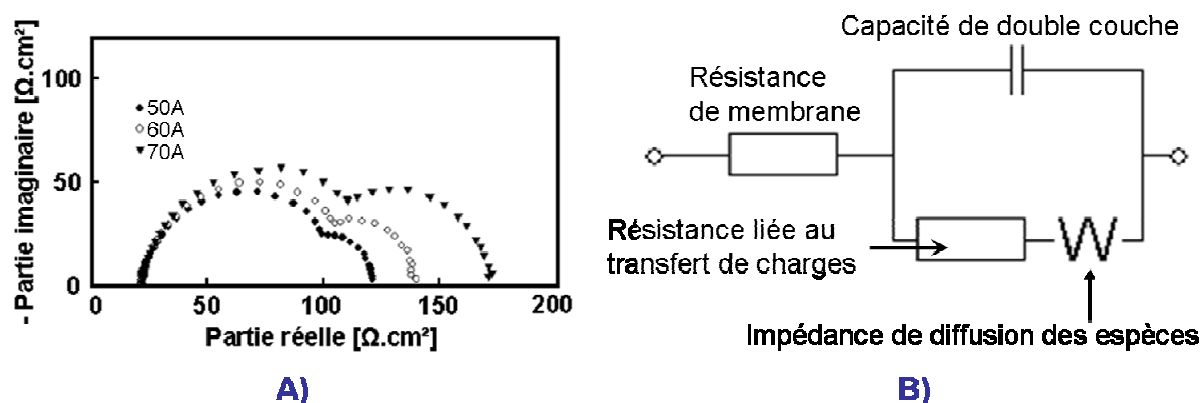


Figure I-4.1.4-1. a) Spectre d'impédance pour différentes valeurs du courant de fonctionnement b) Exemple de circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les résultats par SIE.

La SIE apparaît donc ainsi clairement comme une méthode intéressante et compatible avec le cadre de notre stratégie de diagnostic. Une explication plus complète de la spectroscopie d'impédance, de son principe et de son intérêt est proposée dans le deuxième chapitre de la thèse.

4.1.5- Spectroscopie d'impédance via un convertisseur statique DC/AC/DC.

Dans le cadre d'une thèse réalisée au FC LAB, A.Narjiss [Nar08] a mis en exergue la possibilité d'utiliser un convertisseur statique à trois étages DC/AC/DC composé d'un onduleur côté pile et d'un redresseur côté bus continu (charge) pour réaliser une mesure par spectroscopie d'impédance entre 2 Hz et 2.5 kHz. En utilisant la commande PWM des interrupteurs de puissance, il a été possible d'extraire le spectre d'impédance du générateur complet (ou « stack » en anglais). Néanmoins, la mesure des impédances individuelles de

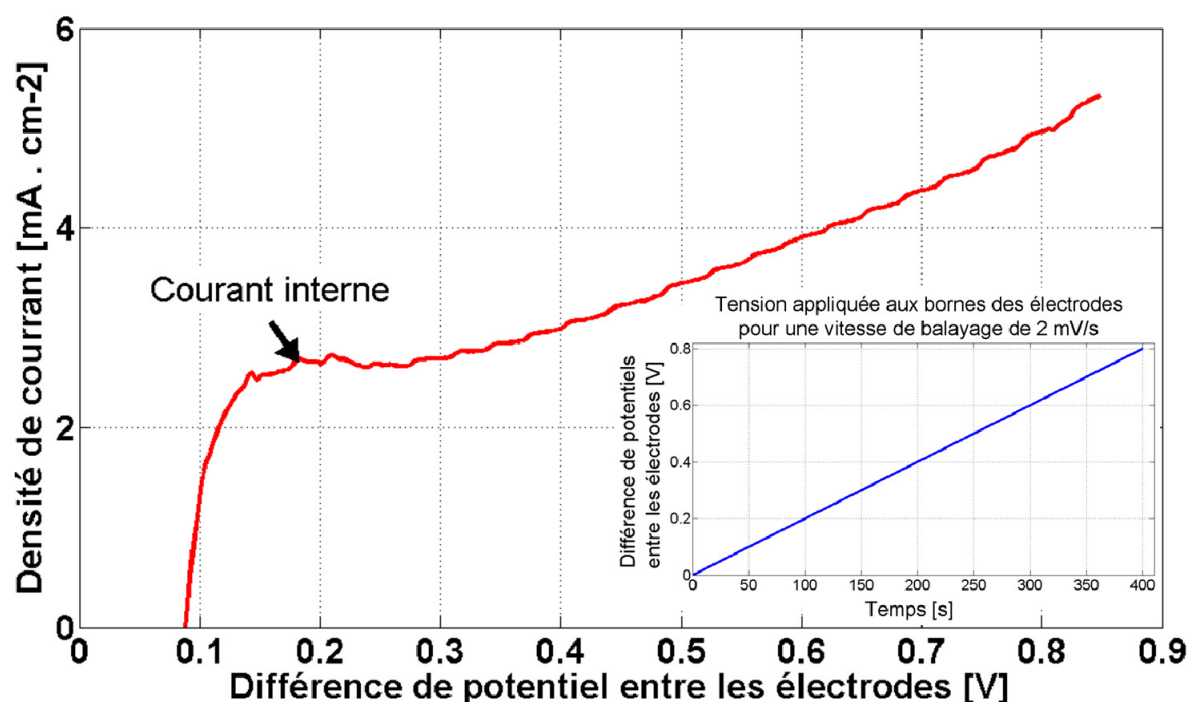
chacune des cellules composant le générateur n'a pas été envisagée. Sa dualité (adaptation de la tension entre la PàC et la charge, système de mesure électrochimique) rend son utilisation intéressante pour les systèmes embarqués.

4.1.6- Voltammétrie linéaire et chronocoulométrie.

L'imperméabilité de la membrane aux électrons et à tout type de gaz (hydrogène, oxygène, monoxyde de carbone...) est un facteur important pour la durée de vie et la fiabilité de la PàC. Le passage de gaz réactifs et d'électrons à travers la membrane est considéré comme l'un des phénomènes les plus dégradants structurellement et quantitativement au niveau des performances [Koc06]. Toutefois, la membrane doit pouvoir permettre le passage de molécules d'eau et des protons d'hydrogène en son sein. Cette caractéristique conduit en pratique à une perméation d'une faible quantité d'hydrogène, d'oxygène et à un passage d'électrons à travers la membrane. Ce phénomène évolutif dans le temps se traduit ordinairement par une chute du potentiel à vide. Le courant produit par ces défauts est appelé généralement courant interne car il ne sert pas l'application alimentée par la PàC. La valeur de ce courant interne est un indicateur de la perméabilité de la membrane. Pour en mesurer sa valeur, on peut utiliser un potentiostat et une méthode appelée Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL). Dans une expérience par VBL, le potentiel du système est balayé linéairement au cours du temps entre deux valeurs spécifiques (voir figure I-4.1.6-1). La valeur de la vitesse de balayage en tension ainsi que des potentiels limites (mini et maxi) dépendent du type de catalyseur, du potentiostat, de la géométrie et des propriétés de la membrane ainsi que des conditions opératoires. Il est admis que, pour une PàC de type PEM avec un catalyseur à base de Pt ou d'alliage de Pt, le potentiel maximal ne doit pas dépasser en milieu humide une valeur de 1 V afin de prévenir toute oxydation possible du catalyseur [Ram04]. La limite basse en potentiel est quant à elle « fixée » par le courant maximal que délivre le potentiostat, soit quelques dizaines de mV. En pratique, concernant la vitesse de balayage, une gamme de valeur allant de 1 à 2 mV/s est généralement considérée. Le courant interne pourrait servir de données d'alerte pour un diagnostic en différé de la membrane (perméation et court-circuit) lors des maintenances régulières par exemple [Ram04],[Son05],[Cle03],[Liu01-1],[Ram05]. Les effets des pertes engendrées d'une part par la perméation de l'hydrogène à travers la membrane et d'autre part par le passage des électrons à travers l'électrolyte sont considérés comme équivalents [Lar03]. Dans la littérature scientifique, la perméabilité de la membrane échangeuse de protons est couramment négligée ou alors considérée comme constante (à 2 mA/cm² par exemple [San06]). Cette méthode in-situ différée et non-invasive ne s'applique actuellement que sur des cellules élémentaires. Contrairement aux autres techniques électroanalytiques vues précédemment, la VBL n'utilise pas les mêmes gaz que ceux assurant le fonctionnement normal de la PàC. Du côté anodique, l'hydrogène reste employé mais à la cathode, l'oxygène est remplacé par un gaz inerte comme l'azote. Dans [Ina06],[Ram05], les auteurs ont mesuré des densités de courant interne variables entre 0.8 mA/cm² à 2 mA/cm². Une valeur pratique du courant interne pour une membrane en bonne santé se situe aux alentours des 2 mA/cm² ou

moins. [Koc06] a quant à lui montré les effets de la température, de la pression des gaz et de l'humidité relative sur la perméation de la membrane, tandis que [Yu05-1],[Yu05-2] a essayé de décrire les mécanismes de dégradation à faible humidification.

La chronocoulométrie est une méthode alternative mais similaire pour mesurer la quantité de dihydrogène qui traverse la membrane [Cle03],[Yu05-1]. La chronocoulométrie reprend en tout point le principe théorique et expérimental développé pour la VBL. La seule différence se situe au niveau du potentiel appliqué aux électrodes. Contrairement à la VBL qui utilise un balayage en tension lent et linéaire entre les électrodes, une expérience par chronocoulométrie se réalise avec un potentiel constant à la cathode.



La voltammétrie à balayage linéaire a été largement utilisée pour l'étude des monocellules. Néanmoins, dans le cadre du projet DIAPASON, nous avons étendu son domaine d'exploitation aux générateurs multi-cellules la rendant ainsi envisageable pour nos besoins en termes de diagnostic. Nous détaillerons plus en profondeur la partie voltammétrie à balayage linéaire dans la troisième partie de la thèse.

4.1.7- Voltammétrie cyclique et à redissolution.

La Voltammétrie Cyclique (VC) est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux d'électrons résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiels entre deux électrodes spécifiques.

A l'opposé des techniques électrochimiques vues précédemment qui étaient soit in-situ soit ex-situ, la VC peut être entreprise dans les deux cas. La méthode ex-situ ou en demi-cellule consiste à utiliser un montage potentiostatique à trois électrodes, une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire. L'électrode de travail et l'électrode auxiliaire sont branchées de part et d'autre du système en test et permettent le passage du courant électrique. L'électrode de référence est plongée dans une solution aqueuse acide (typiquement de l'acide sulfurique H_2SO_4) qui est utilisée pour simuler la conduction protonique dans la membrane [Hin04-2]. L'électrode de référence doit être située au plus proche de l'électrode en test (celle où l'électrode de travail est connectée) afin d'éliminer ou d'atténuer les chutes de tensions ohmiques. La méthode in-situ quant à elle utilise un montage potentiostatique à deux électrodes, l'électrode de référence étant alors mise au même potentiel que l'électrode de travail.

La VC in-situ ou ex-situ est communément utilisée en électrochimie pour déterminer l'activité catalytique d'une électrode [Osz05],[Tic88],[Kop03],[Wan05]. Comme pour la voltammétrie à balayage linéaire, le potentiel dans une expérience par voltammétrie cyclique est toujours contrôlé et le courant faradique ainsi que le courant de double couche sont mesurés (on appelle courant faradique tout courant créé par une réaction chimique ou électrochimique redox). Si son principe est similaire, la voltammétrie cyclique se démarque de la voltammétrie à balayage linéaire par la forme de l'onde du potentiel appliqué ainsi que par la vitesse de balayage en potentiel. Le potentiel appliqué aux bornes de la PàC est de forme triangulaire, ce qui implique que les espèces oxydées lors du balayage direct ($\frac{dV}{dt} > 0$) peuvent être réduites lors du balayage inverse ($\frac{dV}{dt} < 0$).

Il n'existe pas de valeur standard précise pour la vitesse de balayage en potentiel. On trouve dans la littérature une gamme assez large variant entre 5 et 100 mV/s [Moh03],[Wan07],[Bor06-1]. Une valeur de 10 mV/s semble être la plus courante; elle est appliquée afin de diminuer les pertes ohmiques dans les électrodes poreuses et permet donc d'obtenir des résultats plus précis [Tic88]. Comme pour la VBL, la différence de potentiel des électrodes ne doit pas dépasser les 1 V pour éviter l'oxydation du platine.

La détermination de la surface active réelle se calcule à partir de la quantité de charges produites lors de l'adsorption ou désorption de l'hydrogène sur le catalyseur. Dans le cas de systèmes parfaits, la quantité de charge produite par l'adsorption de dihydrogène est égale à celle produite lors de la désorption de dihydrogène. Exprimée en C/cm^2 , la charge liée à la réaction électrochimique de l'hydrogène sur le catalyseur est représentée par la surface pleine indiquée sur la figure I-4.1.7-1. A partir de la connaissance de la quantité de charges, il est possible d'estimer la surface active « réelle » de l'électrode.

La voltammétrie cyclique permet aussi de déterminer certains paramètres cinétiques tels que la densité de courant d'échange, les surfaces électroactives réelles, les possibles mécanismes d'adsorption et de désorption du polycristallin de platine, la présence de défaut d'étanchéité de la membrane ou encore la pente de Tafel. La VC est aussi utilisée pour étudier la résistance des matériaux à la corrosion [Bor95]. Les impacts de la température de fonctionnement, de l'humidité relative contenue dans les gaz, de la pression et du débit des gaz sur la surface active d'une PàC de type PEM ont été étudiés dans [Was08].

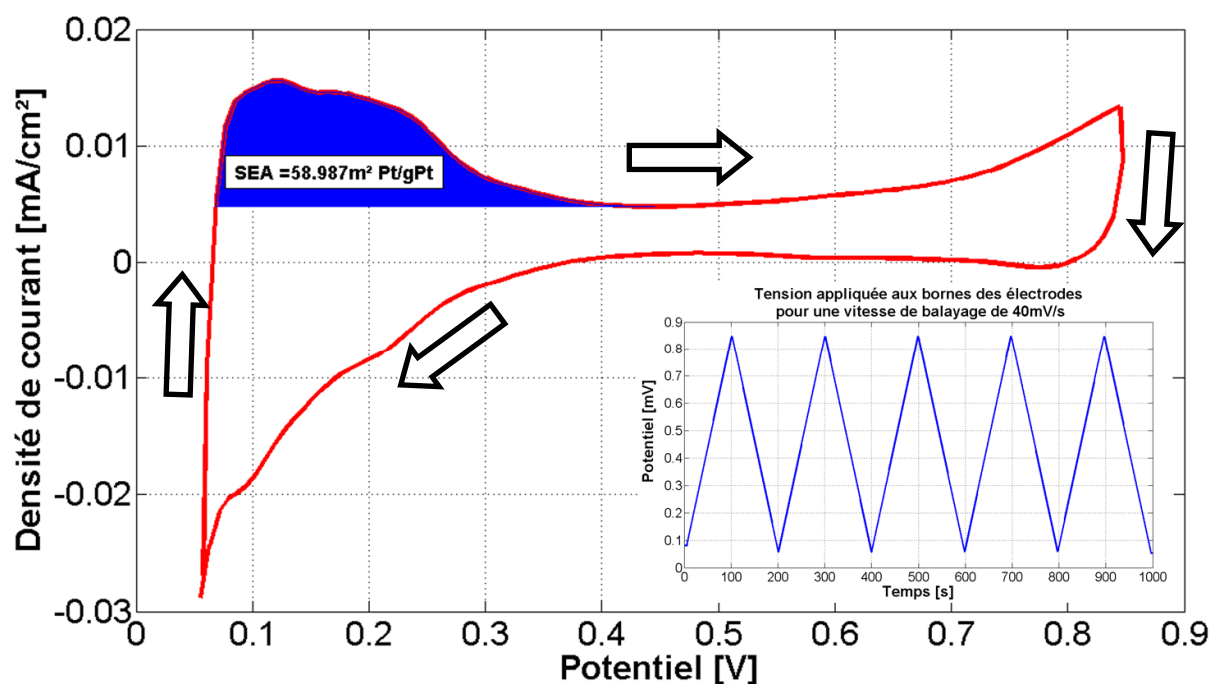


Figure I-4.1.7-1. Exemple de voltammogramme cyclique, à 40 mV/s.

Il existe d'autres types de voltammétrie, tels que la voltammétrie à redissolution (désorption du monoxyde de carbone) qui permet aussi de caractériser la surface active [Bre07]. Fonctionnant sur le même principe que la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à redissolution analyse le pic d'adsorption ou de désorption du monoxyde de carbone. Comme pour la VC, la forme du voltammogramme donne des informations sur la composition du catalyseur et notamment sur la taille des nanoparticules du catalyseur si celui-ci n'est pas supporté par une couche de carbone [Din00],[Mai08]. Cette technique a notamment été utilisée pour explorer les mécanismes de réaction du CO et pour augmenter la tolérance des alliages au monoxyde de carbone [Gu04],[Muk99].

Comme pour la VBL, la voltammétrie cyclique n'a semble-t-il jamais été transposée à l'étude de générateur multi-cellules. Et dans le cadre de cette thèse, nous avons appliqué cette méthode à l'étude du générateur électrique complet. Des explications plus complètes sur la voltammétrie cyclique, son principe et son intérêt sont proposées dans le chapitre 3 de la thèse.

4.2- Méthodes électriques.

Les méthodes électriques présentent l'inconvénient d'être plus restrictives quant aux informations susceptibles d'être obtenues par la mesure de ou des tension(s) et du courant par rapport aux approches électrochimiques. Néanmoins, elles présentent l'avantage d'être simples et moins coûteuses que toutes les autres approches. Principalement utilisé pour mesurer la résistance ou l'impédance d'un composant isolé de la PàC, ce type d'approche a aussi été mis en œuvre sur des cellules unitaires ou des générateurs complets.

4.2.1- Courbe de polarisation.

La courbe de polarisation est la méthode de caractérisation la plus répandue à ce jour dans le domaine des PàC. Cette technique in-situ, non-invasive est applicable à des cellules unitaires ou à un empilement de cellules. Pour cette expérience, la ou les tension(s) cellule(s) sont mesurées en fonction de la densité de courant, afin de pouvoir comparer les performances de systèmes différents en taille, l'effet des conditions opératoires et des choix technologiques (matériel, processus de construction par exemple) sur l'assemblage. Il est possible aussi de contrôler le potentiel des tensions cellules et de mesurer le courant résultant. Le tracé de la courbe de polarisation s'effectue toujours dans un ordre précis, courant ou tension croissant/décroissant. Elle a été employée pour étudier l'effet quantitatif sur les performances électriques de différents paramètres opératoires comme la température de fonctionnement [Son07],[Hou07], les stœchiométries anodique et cathodique [Kim04],[Mia09], l'humidité relative contenue dans les gaz d'alimentations [Zha08], les matériaux composant le cœur de pile et les divers éléments de la PàC [Par09] et dans un degré moindre, le couple de serrage exercé sur les empilements [lee99] ainsi que les vibrations [Raj09]. La courbe de polarisation a été aussi plus que largement utilisée pour étudier l'effet des contaminants sur les performances électriques du système [Che07-1]. Une charge électronique régulée en courant est généralement utilisée, néanmoins d'autres dispositifs dissipatifs moins coûteux peuvent être utilisés (résistance de puissance).

Pour réaliser correctement une courbe de polarisation, il faut, pour chaque densité de courant ou chaque différence de potentiel appliquée au système, s'assurer de la stabilité du point de fonctionnement. Du fait du caractère multi-physique du système, la réponse à un changement de courant ou de tension ne se fait pas instantanément. D'un point de vue électrique, le changement d'état dépend de la vitesse des réactions électrochimiques, qui est de l'ordre de 100×10^{-19} s. A l'opposé, les constantes de temps thermiques et les déplacements d'eau liquide ou sous forme vapeur dans le cœur de pile ont un temps de réponse allant de la seconde à plusieurs dizaines de secondes. De ce fait, il faut quelques secondes à la PàC pour stabiliser précisément son point de fonctionnement. Pour vérifier la stabilité des points de la courbe de polarisation, il est possible de tracer la courbe de polarisation en inversant le sens du courant (croissant/ décroissant). La présence d'une différence entre les performances

électriques des deux courbes de polarisation indique qu'elles n'ont pas été mesurées dans des conditions idéalement stables.

Une courbe de polarisation typique d'une PàC PEMFC est présentée en figure I-4.2.1-1. Il est de coutume dans la littérature scientifique de découper cette courbe en trois portions. Ces trois zones étant censées représenter les pertes imputées en fonction de la densité de courant. Pour les faibles densités de courant, la majorité des pertes est attribuée à la cinétique de l'électrode cathodique [Bar05-1]. La réduction du dioxygène étant plus compliquée et lente que celle du dihydrogène. Pour des densités de courant intermédiaires, le système est dominé par les pertes ohmiques, ces pertes se traduisent par une zone linéaire. En pratique cette zone est légèrement convexe à cause des phénomènes de diffusion des espèces dont notamment les protons d'hydrogène. Cependant, la résistance reflétée par la courbe de polarisation ne s'apparente pas à la résistance de la membrane seule, mais à l'ensemble des résistances ioniques ou électriques [Zha06-1]. Pour des densités de courant élevées, la tension aux bornes de la cellule chute très rapidement à cause de la difficulté des gaz réactifs à atteindre les sites réactionnels (problèmes de diffusion). La courbe de polarisation permet de se faire une opinion sur la nature de la dégradation (activation, ohmique, concentration). Malgré cela, elle ne permet pas de déterminer la source de la dégradation. Par exemple, une dégradation de nature ohmique peut être due à une mauvaise hydratation de la membrane, à une corrosion des plaques bipolaires mais aussi à un décollement de la membrane par rapport à la couche catalytique sous l'effet de cycles thermiques.

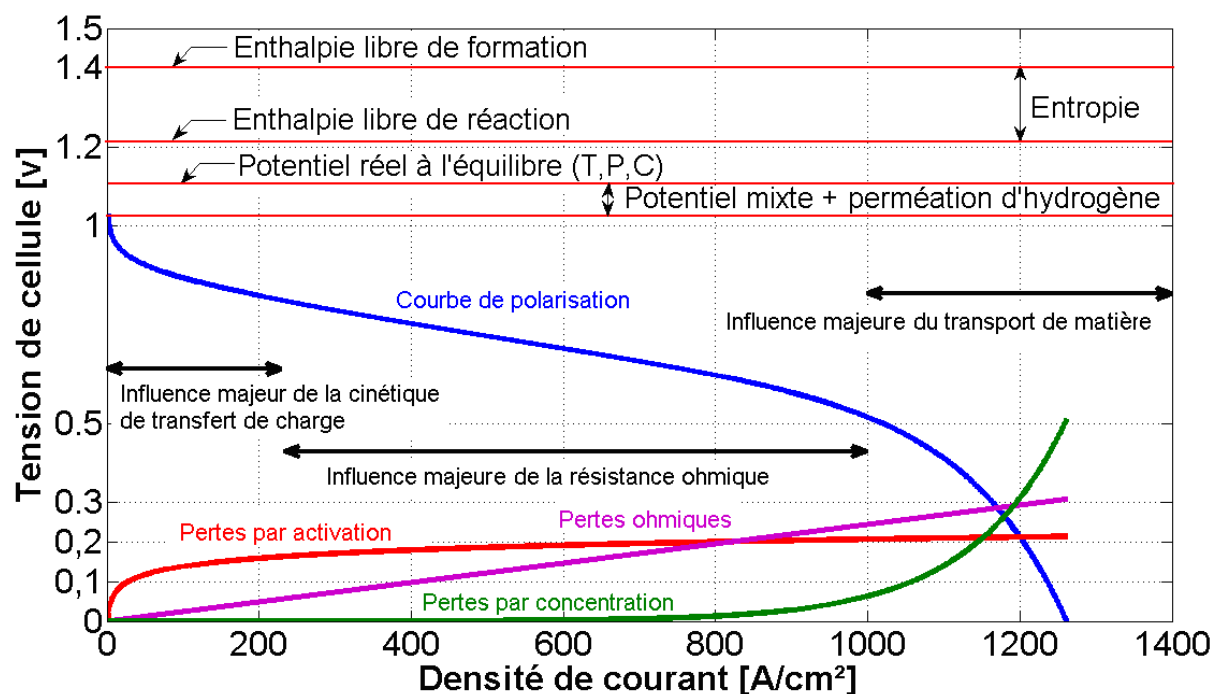


Figure I-4.2.1-1. Courbe de polarisation typique d'une PàC PEM.

A partir de la figure I-4.2.1-1, il peut être constaté que le potentiel à vide réel est bien inférieur au potentiel théorique lié à l'enthalpie libre de formation. La différence entre le potentiel thermodynamique irréversible (1,4V) et le potentiel thermodynamique réversible (1,23V) représente les pertes issues de l'entropie générée lors des réactions électrochimiques. L'entropie mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire de l'énergie électrique, et plus grande est la part de l'énergie inutilisée ou utilisée de façon incohérente. Enfin la différence entre le potentiel réel à l'équilibre et le potentiel à vide réel s'explique par la perméation de dihydrogène à travers la membrane et par la notion de potentiel mixte. Le potentiel mixte est causé par une réaction entre la surface en platine et le dioxygène. Le potentiel mixte est composé de deux phénomènes : la demi-réaction de réduction de l'air et une réaction parasite entre le platine et l'eau (voir équation I-4.2.1-1).



Cette réaction électrochimique peut réduire le nombre de sites catalytiques libres jusqu'à 30% [Zha06-2].

La courbe de polarisation constitue une méthode de référence qui a été de très nombreuses fois appliquée à des générateurs multi-cellules.

4.2.2- Interruption de courant.

Cette méthode in-situ et non-invasive a été dans un premier temps développée et utilisée pour mesurer la résistance électrique de la PàC. La constante de temps d'un système purement résistif est théoriquement nulle. De ce fait, la variation instantanée du potentiel par rapport à un échelon de courant permet de déterminer cette résistance. En pratique, la constante de temps est très petite mais non nulle. [Büc95] a estimé le temps de relaxation diélectrique de la membrane à une valeur de l'ordre de la nanoseconde. Le principe de la méthode par interruption de courant consiste à alimenter le système de façon statique (à courant constant), puis à imposer une variation rapide du courant électrique (voir figure I-4.2.2-1). La détermination de la résistance électrique est ensuite déduite par la loi d'Ohm en régime continu. Plus tard, [Jao03] utilisera cette méthode pour identifier les paramètres électriques et électrochimiques de la PàC. L'acquisition des valeurs (courant et tension) doit se faire à une fréquence d'échantillonnage proche du gigahertz afin de séparer les pertes ohmiques des autres pertes [Men02]. Cette méthode fut ensuite appliquée par [Abe04] pour étudier l'effet de la température de rosée côté cathodique sur la résistance de la membrane. Des études similaires ont été entreprises pour visualiser l'effet des conditions opératoires sur des composants précis de la PàC [Rub07],[Coo06] Cette technique présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. De ce fait, elle est appliquée quasiment en temps réel lorsque le profil de courant est dynamique. Cependant, les informations récupérées par cette approche

sont insuffisantes pour diagnostiquer tous les composants de la PàC. De plus, cette méthode nécessite un matériel d'acquisition et de commutation en puissance très rapide si on souhaite avoir une mesure précise de la résistance ohmique.

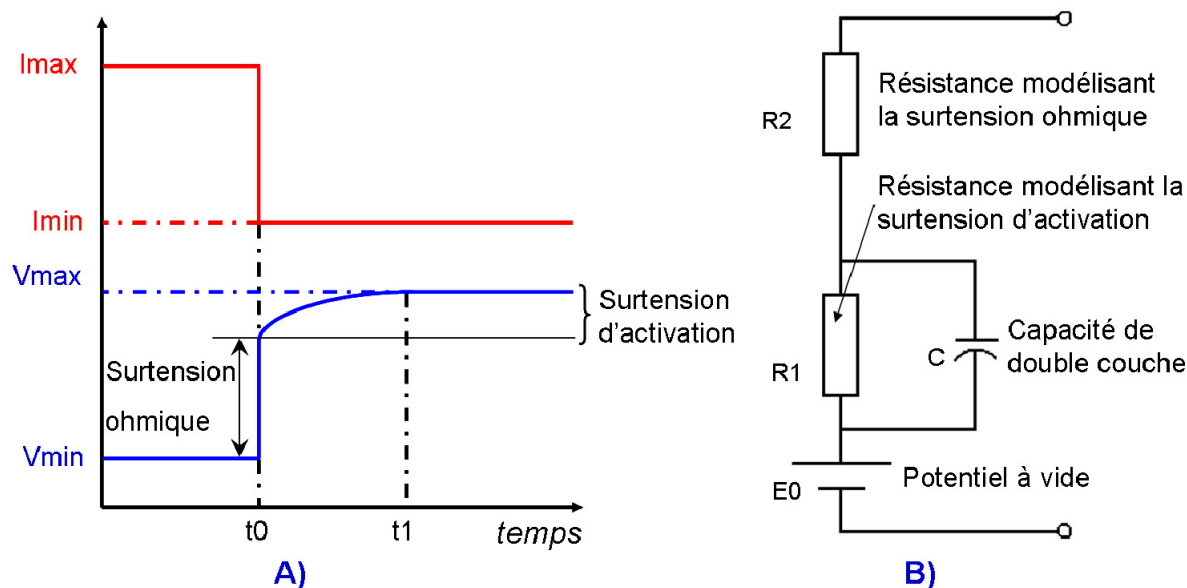


Figure I-4.2.2-1. a) Courbes temporelles idéales pour un essai par interruption de courant, b) Circuit électrique équivalent simplifié pour PàC de type PEM. Source : [Bar05-1],[Men02].

L'interruption de courant est une solution possible pour le diagnostic d'un générateur multi-cellules. De plus, cette méthode ne nécessite pas de mettre la PàC dans un fonctionnement spécifique. Néanmoins, l'utilisation de matériel de puissance à commutation rapide ainsi qu'un système d'acquisition vélocé pour le courant et les tensions cellules reste problématique avec les technologies de mesure actuelles.

4.2.3- Mesure de la résistance par milliohmètre.

L'utilisation d'un milliohmètre pour la mesure de la résistance de la PàC ou d'un de ses composants a été faite dans [Yam06],[Tüb03],[Cha07],[Zho07]. Cette méthode est non-invasive, temps réel et surtout applicable à un générateur multi-cellules. La résistance est déterminée par l'application d'un signal sinusoïdal alternatif haute fréquence (généralement 1 kHz) sur la PàC en fonctionnement normal, c'est-à-dire avec une charge régulée ou non en parallèle. Le choix de l'amplitude du signal haute fréquence ne doit pas être arbitraire. L'amplitude doit être faible par rapport à la tension de polarisation de la PàC afin de ne pas perturber les électrodes en les faisant fonctionner loin de leurs potentiels d'équilibre. La réponse du système sera alors un signal sinusoïdal alternatif de même fréquence que le signal incident avec un déphasage et une amplitude propres. La présence d'une charge en parallèle à la PàC peut interagir sur la mesure surtout si celle-ci n'est pas régulée en courant ou tension. Dans le cas d'une charge non régulée, il faudra alors déterminer l'impédance à 1 kHz de la charge seule afin d'extraire par la suite la résistance de la PàC. Dans le cas d'une charge

régulée, la mesure de la résistance de la PàC est immédiate. Les domaines d'applications pour cette méthode sont assez restreints à ce jour. [Yam06],[Tüb03] l'ont utilisée pour étudier l'effet d'un excès d'eau dans le compartiment cathodique (canaux et couche de diffusion), tandis que [Cha07],[Zho07] ont étudié la résistance de contact entre la couche de diffusion et les plaques bipolaires de manière ex-situ. Cette technique pourrait cependant être utilisée dans les expériences où la teneur en eau de la membrane est réduite : dans le cas d'une faible hygrométrie dans les gaz ou pour le démarrage par température négative [Beg08]. Cette méthode s'applique aisément à un générateur multi-cellules sous condition que la tension maximale ne dépasse pas la limite autorisée par le constructeur.

4.2.4- Mesure de la résistance à haute fréquence.

La mesure de la résistance haute fréquence est une méthode permettant de déterminer la résistance de la PàC. Cette approche est très similaire à la mesure par milliohmètre. Toutefois, elle se distingue de celle-ci sur deux points bien précis. Le signal sinusoïdal alternatif haute fréquence n'est pas généré par un milliohmètre mais par une charge dynamique placée en parallèle à la PàC. Deuxièmement, la fréquence qui était imposée au générateur est maintenant variable. L'intérêt de modifier la fréquence du signal incident est de minimiser les effets capacitifs ou inductifs de la PàC et ainsi de ne mesurer uniquement que la composante résistive de l'impédance. Cette approche a été employée par [San07] pour analyser la résistance à l'interface membrane-électrode et ceci pour différentes membranes. A noter que cette technique est assimilable à un générateur multi-cellules et de forte puissance. Comme pour la mesure de la résistance par un milliohmètre, cette méthode s'applique aux générateurs électriques de forte tension sous les mêmes conditions (tension maximale).

4.2.5- Mesure de la résistance HF via un convertisseur statique DC/DC à fréquence unique.

Dans le même esprit que les travaux de [Nar08], le laboratoire GREEN a développé un convertisseur statique de type hacheur élévateur afin de diagnostiquer l'état d'humidification de la membrane [Hin09]. A l'inverse de [Nar08], les auteurs ne mesurent pas le spectre d'impédance complet pour caractériser l'état de la membrane mais étudient une fréquence caractéristique donnée (~ 2 kHz).

4.2.6- Balayage en courant de forte amplitude et basse fréquence.

D'autres méthodes de diagnostic, développées en particulier au laboratoire LAPLACE à Toulouse, reposent sur des balayages en courant à forte amplitude et faible fréquence [Tur07],[Fon08]. Le balayage peut être sinusoïdal ou triangulaire avec une fréquence allant de quelques mHz à quelques Hz. L'amplitude du courant étant ordinairement comprise entre 0 A et sa valeur nominale. La réponse non linéaire en tension de la PàC obtenue est projetée

dans le plan I-U (le même que celui des courbes de polarisation). Son évolution ainsi que l'hystérésis qu'il décrit permet de différencier une PàC dégradée d'une PàC ayant un bon état de santé. De plus, les résultats peuvent également servir à « alimenter » une méthode de diagnostic basée modèle. Un des intérêts de cette technique est clairement de réduire le temps d'acquisition. Toutefois, la forte variation du courant entraîne des variations importantes de certains paramètres comme la température, les débits de gaz (si l'on veut maintenir des coefficients de stœchiométrie constants), les pertes de charge et la quantité d'eau dans chacun des compartiments ainsi que dans la membrane. L'interprétation des résultats peut alors en être rendue plus complexe.

4.3- Méthodes physiques/ chimiques.

Dans les parties 3.1 et 3.2, l'ensemble des méthodes de caractérisation ou de diagnostic employait les valeurs électriques comme données discriminantes. Toutefois, d'autres techniques basées sur des mesures non électriques directes sont possibles dans le cadre d'une application PàC.

4.3.1- Chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide.

La chromatographie est une méthode physique, pouvant être appliquée pour l'étude du système ou d'un de ces composants [Wu08-2]. Cette technique présente l'avantage d'être non-invasive du point de vue système, mais possède un temps de résolution variable suivant la technologie développée. Comme toutes les techniques de chromatographie, la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) ou en Phase Liquide (CPL) permet de séparer des molécules non chargées électriquement de natures diverses contenues dans un gaz ou dans un liquide complexe. Pour la CPG ou la CPL, le principe de fonctionnement est identique. Le mélange à analyser (gazeux ou liquide pour la CPL) est introduit dans l'injecteur qui est lui-même parcouru par une substance porteuse inerte (gazeuse ou liquide suivant le mélange à analyser) et transporté à l'entrée de la colonne de séparation. Le mélange est ensuite vaporisé et entraîné dans la colonne qui contient une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire. C'est lors du passage de la substance à analyser (gaz inerte et gaz à étudier) avec la phase stationnaire que la séparation des différents constituants va être faite. Les différentes molécules du mélange vont alors se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules (capillarité). A leurs sorties, un détecteur précis vient mesurer l'abondance de chaque molécule. L'élucidation des divers composants constituant le gaz injecté est donnée par le temps nécessaire au détecteur pour mesurer l'ensemble des composés entre leurs injections et leurs mesures. L'utilisation d'un échantillon de référence suivant la colonne, la phase stationnaire et la température est nécessaire pour mettre en relation le temps et la nature des différents éléments chimiques décelés. Suivant la diversité du gaz, plusieurs pics peuvent apparaître sur le chromatogramme donnant la concentration des produits sortant de la colonne (effluents) en fonction du temps ou du volume de gaz vecteur débité (voir figure I-4.3.1-1). La

surface d'un pic est, suivant la méthode de détection, proportionnelle à la quantité de produit représentée par ce pic. En mesurant la surface de chaque pic et en la rapportant à la surface totale de tous les pics, on détermine le pourcentage de chacun des composants contenus dans le mélange analysé. La précision des capteurs est dépendante de la technologie employée. Avec les meilleurs détecteurs, on obtient une précision de quelques ppm. Dans le cadre de la PàC, la chromatographie à phase gazeuse a été employée par [Men03-1],[Ara05] pour étudier la distribution des espèces (vapeur d'eau, hydrogène et oxygène) le long des canaux de distribution sur une pile segmentée. Il fallait alors près de cinq minutes pour analyser un échantillon [Men03-1]. C'est pourquoi [Don05] utilisa un chromatographe temps réel afin de diminuer la durée liée à l'analyse des données à une seconde. [Yan05] utilisa quant à lui deux chromatographes localisés de chaque côté de la pile pour mesurer simultanément la concentration des espèces. Mais la principale utilisation du chromatographe à phase gazeuse concerne l'étude de la perméabilité de la membrane [Cle03],[Bro97]. De façon similaire à la voltammétrie à balayage linéaire, la cathode est alimentée avec un gaz inerte et l'anode est alimentée avec de l'hydrogène. La mesure de la concentration molaire en sortie cathode permet de refléter l'étanchéité de la membrane.

De son côté, la CPL a démontré son utilité pour étudier le comportement d'électrolyte test par l'analyse de l'eau produite en sortie de la cathode [Yan08]. L'utilisation de la chromatographie n'impose pas de limite quant à la taille du système à tester, ce qui rendrait son utilisation possible dans le cadre du projet DIAPASON et de cette thèse.

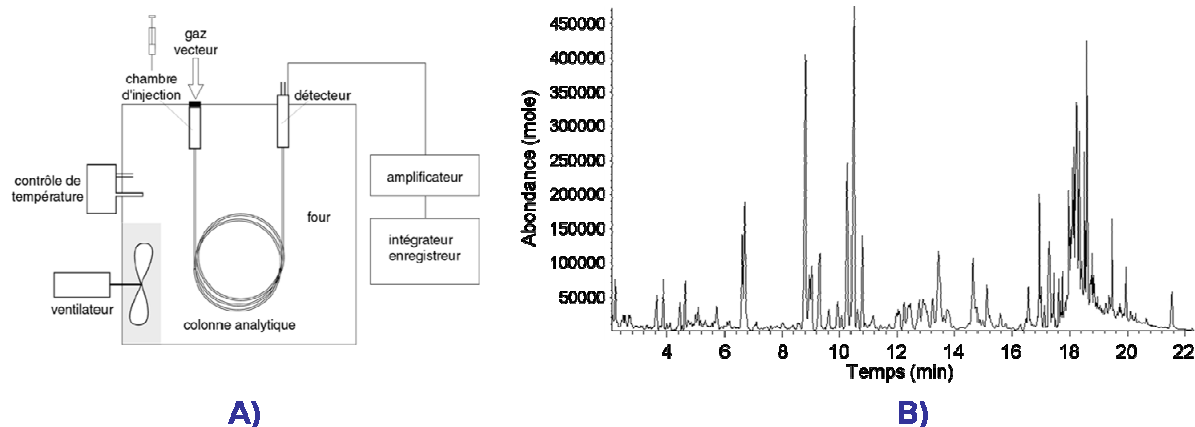


Figure I-4.3.1-1. a) Chromatographe à phase gazeuse b) Exemple de chromatogramme.

4.3.2- Mesure de la pression amont.

Le défaut de noyage explicité dans les parties précédentes est une défaillance connue et difficile à gérer par les concepteurs de systèmes PàC (en particulier lors des transitoires). Un noyage peut se produire dans l'électrode au niveau des sites catalytiques, de la couche de diffusion ou dans les canaux de distribution des gaz réactifs. Le phénomène de noyage ou d'engorgement en eau a souvent été matérialisé par une fine couche (barrière) bloquant ou limitant quantitativement et/ ou temporellement la diffusion du gaz. Dans le jargon de la PàC, on parle parfois de bouchon d'eau. La stratégie retenue pour l'alimentation en gaz réactifs de

la PàC consiste généralement en un contrôle du débit molaire du gaz en amont de la pile. L'accumulation de gaz réactifs à cause du bouchon d'eau va alors augmenter la pression en amont, jusqu'à ce que l'excès d'eau ne présente plus de résistance au passage du débit molaire. C'est cette surpression qui a été utilisée par de nombreux chercheurs pour diagnostiquer l'accumulation excessive d'eau liquide dans un compartiment [He03],[Bar05-2],[Bos00]. Tous ces auteurs utilisent des seuils de pression pour réaliser un diagnostic empirique, soit par la mesure directe de la pression amont [He03],[Bar05-2], soit par la différence de pression entre l'entrée et la sortie du gaz [Bos00],[Rod04]. Cette méthode présente l'avantage d'être non-invasive et temps réel. Le coût d'un tel dispositif est relativement peu onéreux par rapport aux autres méthodes présentées jusqu'ici (~ 2000€). Elle peut être appliquée pour une mono-cellule ou pour un empilement complet. Toutefois, dans le cas d'un générateur multi-cellules, il n'est pas possible d'identifier quelle est ou quelles sont la ou les cellule(s) défaillante(s).

4.3.3- Microscopie électronique à balayage ou à transmission.

Les techniques d'imagerie, électroniques ou non, sont les méthodes les plus employées pour l'analyse post-mortem des constituants de la PàC. La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour caractériser les matériaux à l'échelle du micron tandis que la microscopie électronique à transmission est employée pour visualiser les composants à l'échelle du nano. L'ensemble de ces méthodes et de leurs variantes a été extrêmement utilisé pour investiguer les dégradations et les processus de fabrication de divers composants. La MEB a été employée pour étudier la morphologie de la couche de diffusion [Med09], l'anatomie de la couche supportrice en carbone [Kam09], la morphologie de la membrane [Tri09], la distribution du platine sur la section de la membrane [Bi09], l'interface entre la membrane et les électrodes [Lin09], la formation de gouttes d'eau sur les fibres de la couche de diffusion [Nam03], l'effet du démarrage à froid sur l'assemblage membrane électrode [Yan06-2], et enfin les pertes de catalyseur (agglomération, migration dans la membrane) [Liu06-1],[Bi08].

La microscopie électronique à transmission a quant à elle été employée massivement pour caractériser la taille et la distribution des grains de platine [Xie05-2],[Tan04].

4.3.4- PàC transparente.

Le développement de PàC transparentes a été motivé par les besoins d'analyse et de compréhension des phénomènes physiques liés à la gestion de l'eau (production, transferts d'eau, accumulation...). Cette méthode invasive nécessite une modification des plaques bipolaires et/ ou des plaques de maintien. La transparence des canaux de transport permet une forte résolution spatiale et temporelle des déplacements d'eau, laquelle facilite la compréhension des mécanismes d'obstructions des gaz réactifs. Cependant, ce moyen d'investigation ne permet pas l'étude des cellules à l'intérieur d'un générateur complet.

L'utilisation de PàC transparente pour visualiser et étudier le noyage dans le cas de PàC de type PEM a largement été faite [Ma06],[Liu06-2],[Wen06],[Ge06]. Cette technique a aussi été utilisée pour améliorer et comparer différentes topologies de plaques bipolaires [Liu06-2],[Liu06-3],[Su06] ainsi que pour étudier le comportement des fluides lors des démarrages à froid [Ge06]. D'après [Su06], les canaux de distributions en gaz réactifs de forme multi-serpentins parallèles sont les plus performants pour évacuer l'eau liquide présente dans les canaux.

Dans le cadre de nos travaux, cette méthode n'est pas envisageable pour l'étude des cellules unitaires au sein d'un générateur multi-cellules.

4.3.5- PàC segmentée.

La mesure de la tension et du courant aux électrodes ou plus précisément aux bornes des plaques collectrices ne permet pas de cartographier précisément les différentes zones de l'assemblage membrane-électrodes. Il est aisé de comprendre que la plupart des paramètres de fonctionnement ou de fabrication ne sont pas uniformes le long des canaux de distribution ou sur la surface de la PàC. Ainsi, certaines zones peuvent être soumises à des stress mécaniques ou thermiques plus ou moins intenses. Cette contrainte modifie le pouvoir catalytique du platine. La non-uniformité de la distribution spatiale des densités de courant le long de la surface peut avoir plusieurs causes dont notamment la position du point d'études par rapport à l'entrée de gaz. L'appauvrissement en gaz réactif le long du canal conduit à des zones où tous les sites catalytiques ne peuvent être actifs à cause du manque de réactifs. Pour mesurer les densités de courant locales et l'activité électrochimique, [Stu98] ont développé une méthode appelée « sous-cellule ». Dans cette approche, plusieurs mini-cellules indépendantes sont placées à différents endroits sur la surface de la cellule, lesquelles sont isolées électriquement entre elles et par rapport à la cellule principale. Cette méthode complètement invasive nécessite alors plusieurs charges électriques (une par cellule) ainsi qu'un design particulier pour la plaque bipolaire. La comparaison entre les performances obtenues pour la cellule principale et les sous-cellules permet de cartographier les densités de courant locales. Cette technique a été à de nombreuses reprises utilisée pour mesurer la densité de courant le long du canal de distribution [Yan05],[Nop02],[Hot03]. Toutefois, il n'est pas possible d'appliquer cette technique autrement que pour les cellules de bord du générateur complet.

Le besoin de plusieurs charges électriques et d'un design souvent trop compliqué pour la plaque bipolaire rend cette technique complexe et difficile à mettre en œuvre sur un plan technique. Pour contourner cette difficulté, [Stu98] utilisa un réseau de résistances électriques (de valeurs identiques) placées entre la plaque bipolaire et la plaque collectrice de courant. La mesure de la différence de tensions aux bornes de la résistance permet via la loi d'Ohm d'estimer la densité de courant local. Cette méthode plus simple à mettre en place a été très souvent employée [Ara05],[Hak05],[Gho06].

4.3.6- Spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge.

La génération de chaleur qui accompagne le fonctionnement de la PàC peut avoir plusieurs origines et surtout être non-uniforme sur toute la surface. La production de chaleur peut être issue de réactions électrochimiques exothermiques, de la réaction directe de l'hydrogène et de l'oxygène dans la membrane ou ailleurs, d'une distribution non-uniforme des sites catalytiques réellement actifs, des résistances électriques aux interfaces et des résistances électriques des composants. Tous ces phénomènes peuvent conduire à des variations spatiales de la température surfacique. Récemment, plusieurs auteurs ont proposé des méthodes pour permettre la mesure du gradient de température le long du canal de distribution en gaz réactif. Une méthode invasive à base de micro-thermocouples insérés dans une plaque bipolaire percée a été appliquée dans [Wil06]. Une autre approche consiste à utiliser la région infrarouge du spectre électromagnétique pour mesurer la température. Cette approche invasive nécessite de modifier la plaque terminale ainsi que la plaque bipolaire pour les rendre transparentes aux longueurs d'onde infrarouge. La plupart des travaux conduits jusqu'à présent utilise une vitre transparente aux infrarouges. Cette vitre est positionnée de sorte à rendre possible le rayonnement électromagnétique des canaux à l'extérieur de la PàC [Nas07],[Wan06]. Toujours dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 780 nm et 1000000 nm, la spectroscopie infrarouge non dispersive a été utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion de la couche supportrice en carbone à travers la mesure en sortie d'échappement de la concentration molaire en CO et en CO₂ [Maa08]. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été employée de façon ex-situ pour visualiser la dégradation de l'état de surface de joints en silicone dans une espace simulant l'environnement de la PàC (compression, température, mélange aqueux) [Tan07-1]. Cette même méthode a démontré la décomposition des sites sulfoniques (SO₃H) dans une membrane de type polymère pour des températures supérieures à 177°C [kru08]. Enfin, une dernière variante de spectroscopie tirant parti des ondes infrarouges a permis la mesure simultanée de la pression partielle ou de la concentration de vapeur d'eau et de la température locale le long du canal des plaques bipolaires [Bas06-1],[Bas06-2]. Cette technique appelée spectroscopie proche infrarouge utilise en général une diode laser comme source infrarouge. Le besoin d'une surface réfléchissant les ondes infrarouges rend son application impossible pour les cellules situées au centre du générateur multi-cellules.

4.3.7- Spectroscopie dans le domaine des rayons X.

L'utilisation des rayons X pour caractériser la composition et l'état chimique des différents constituants de la PàC est particulièrement utile pour détecter les dégradations chimiques sur les composants lors d'un vieillissement. Comme pour la spectroscopie dans la région de l'infrarouge, il existe de nombreuses techniques basées sur l'utilisation des rayons X. La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) apporte des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné dans tout type d'environnement solide, liquide, gaz et interfaces. Cette technique qui découle de la

spectrométrie d'adsorption des rayons X a été employée par [Wit08] pour étudier dans le cadre d'un générateur hydrogène l'effet de la température et de la tension sur le changement structural de la couche active située à la cathode. Néanmoins, le coût ainsi que la complexité de cette approche ne permettent pas à cette technique de s'inscrire dans le cadre du projet DIAPASON.

4.3.8- Spectroscopie de masse.

La décomposition structurelle des différents constituants de la PàC au cours du temps est un facteur important lié à la durée de vie et aux performances du générateur. Dans la partie 3.3.1, deux approches physiques ont été mises en avant pour détecter la présence de molécules dites « indésirables ». Ces techniques font appel à la force capillaire entre un élément stationnaire (rétenteur) et la molécule. Avec ce principe, la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide avait montré une résolution temporelle non négligeable de 5 minutes par point de donnée pour une précision de quelques ppm. La spectroscopie de masse (SM) est une méthode alternative ou complémentaire à la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide. La SM est une puissante méthode physique d'analyse de composés sous formes liquide, gazeuse ou solide. Possédant une détection extrêmement sensible (allant jusqu'à la trace), elle permet de déterminer la structure moléculaire ainsi que la quantité molaire d'une molécule dans un mélange. Le principe de la SM repose sur l'ionisation du composé chimique à 70eV qui est alors transformé en ion radical chargé positivement ou négativement suivant la technologie, puis d'en mesurer par la suite le rapport masse/ charge. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports masse/ charge des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées. La comparaison du spectre de masse obtenu avec une banque de données permet l'identification de la structure moléculaire de l'élément test. La spectroscopie de masse est souvent couplée à un système de chromatographie en phase gazeuse situé en amont. Le chromatographe a alors pour rôle de séparer les diverses molécules tandis que la SM identifie et quantifie ces molécules. L'association de ces techniques permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nano-grammes de mélange). [Per09] a utilisé la spectroscopie de masse pour étudier la tolérance au monoxyde de carbone de différents catalyseurs à base d'alliage de platine. Cette technique a aussi été appliquée pour étudier la dégradation des électrodes [Lim09],[Oh08],[Roe04] et des plaques bipolaires [Hun09]. Pour la dégradation de la couche supportrice en carbone, [Lim09],[Oh08],[Roe04] utilisent le CO₂ généré par la réaction électrochimique d'oxydation du carbone (à potentiel > 1V) comme indicateur direct de la corrosion électrochimique de la couche de carbone. Comme pour la chromatographie, cette technique est applicable à l'étude d'un générateur complet.

4.3.9- Spectroscopie de résonance.

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est une puissante technique d'analyse qui fournit des images tridimensionnelles et en coupe avec une grande précision anatomique.

L'IRM est une méthode basée sur le principe de la résonance magnétique nucléaire. Celui-ci consiste à exciter un type d'atome à l'aide d'une fréquence spécifique (onde radio) et un champ magnétique intense entre 1 et 1,5 T. Lorsque la résonance magnétique est obtenue pour un type d'atome, le noyau atomique absorbe le rayonnement électromagnétique de l'onde stimulatrice pour passer d'un état fondamental (au repos) à un état excité (état d'énergie supérieure). On appelle état excité tout atome voyant son énergie être supérieure à celle de l'état fondamental. Après cette stimulation et cet accroissement d'énergie, tout naturellement l'atome va chercher à revenir à son état d'équilibre, il va donc réémettre à son tour l'énergie perçue sous forme d'onde électromagnétique (onde radio) qui pourra être mesurée par un capteur pour obtenir une image précise de la localisation de l'atome test. Néanmoins, l'utilisation de cette technique n'est pas envisageable pour tous les atomes. Elle s'applique uniquement aux éléments ayant un nombre de protons et de neutrons impair et donc un spin nucléaire non nul. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction, soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes. Ainsi, il n'est pas possible d'effectuer des mesures sur un atome de carbone ou d'oxygène (spin nul). En revanche, l'hydrogène peut être soumis au phénomène de résonance magnétique. Tout naturellement, cette technique a été transposée à l'étude de la distribution d'eau (H-O-H) au sein de la PàC par la résonance des atomes d'hydrogène contenus dans l'eau [Bun86]. L'intensité du signal observé (l'énergie réémise) et mesurée par le capteur va donc dépendre de la concentration en eau, mais aussi du temps de relaxation des spins nucléaires propres à chaque élément atomique. Cette approche bien que non destructive nécessite un appareillage spécifique et coûteux ainsi qu'une procédure expérimentale spécifique non transposable à une application réelle. La PàC doit en effet être insérée dans une enceinte magnétique blindée (le spectromètre) afin que la mesure ne soit pas perturbée par un champ magnétique extérieur et pour orienter les spins nucléaires. Autre inconvénient majeur de cette méthode d'analyse, aucun matériel à comportement magnétique ne doit se trouver dans la chambre de confinement magnétique (spectromètre). Ce principe exclut donc les parties métalliques (comportement paramagnétique) ou composées de graphite (comportement diamagnétique) contenues dans les plaques bipolaires, les plaques de maintien et les couches de diffusion qui sont remplacées en général par une résine acrylique [Ter05]. La résolution spatiale et temporelle d'un tel spectromètre est limitée dans le temps à 50 s par image et à une précision surfacique de l'ordre de 400 μm par 25 μm [Tsu04]. Néanmoins, l'IRM permet d'obtenir des informations in-situ sur la localisation spatiale des atomes d'hydrogène véhiculés par l'eau contenue dans le générateur électrique.

Cette méthode a été employée dans [Tsu04],[Fei04] pour étudier la répartition de l'eau dans une membrane Nafion ainsi que la différence des contenus en eau dans les compartiments anodique et cathodique. L'impact sur les performances électriques d'un apport d'eau dans les gaz réactifs a été étudié dans [Tsu05-1], tout comme la stratégie d'alimentation en gaz réactifs [Fei06],[Fei07]. D'autres études ont porté naturellement sur la charge en eau contenue dans différents types d'électrolytes [Tsu05-2],[Tsu07] et ayant des épaisseurs

variées [Ter05]. Enfin, dans [Min06], les auteurs ont utilisé l'imagerie par résonance magnétique pour observer l'apparition et la lente propagation du phénomène de déshydratation de la PàC pendant un fonctionnement continu de 11 heures. Les contraintes ainsi que le coût du système d'acquisition ne permettent pas d'utiliser ce type d'approche pour notre application.

4.3.10- Mesure par émission acoustique.

Plusieurs techniques de mesure présentées jusqu'ici ont essayé de traiter de façon plus ou moins invasive et temps réel la distribution d'eau dans la PàC et notamment dans la membrane. Dans leurs travaux [Leg09], les auteurs ont utilisé la méthode d'émission acoustique pour étudier le mécanisme de déshydratation de la membrane. L'émission acoustique (EA) est une méthode non destructive, non invasive et temps réel dont le principe consiste à mesurer l'énergie libérée sous forme d'ondes élastiques transitoires suite à une déformation mécanique d'un matériel. Par exemple, la déformation plastique de la membrane.

5- Les différentes méthodologies de modélisation et/ ou de caractérisation.

A l'instar de la diversité des moyens expérimentaux disponibles, il existe une quantité importante d'approches méthodologiques pour identifier et diagnostiquer un système PàC. Toutes ces méthodologies peuvent être classifiées en 5 familles : les modèles de connaissance, les modèles semi-empiriques, les modèles boîtes noires, les approches empiriques et enfin les techniques de traitement de l'information. Chacune de ces familles est capable de détecter et/ ou d'identifier un ou plusieurs types de défaut suivant la complexité de l'approche retenue. A leurs tours, les modèles ou approches découlant des méthodologies citées précédemment peuvent être classifiés en deux types : les méthodes dites statiques ou les méthodes dites dynamiques. L'approche statique est particulièrement intéressante pour réaliser un choix technologique concernant par exemple le catalyseur ou pour dimensionner des composants de la pile. Tandis que les méthodes dynamiques sont préférables lorsque l'on souhaite analyser les phénomènes transitoires liés par exemple à un changement brutal d'une consigne ou d'un paramètre. La dimension spatiale (entre 0 et 3) est aussi un autre critère pour définir une méthodologie. La complexité du modèle étant proportionnelle à l'ordre de la dimension spatiale.

5.1- Modèle mécanistique.

La première famille de modèle est connue sous différentes appellations telles que : modèle de connaissance, modèle mathématique, modèle physique ou modèle analytique. Cette catégorie de modèle fait appel à des relations précises décrivant de façon physique les

différentes interactions entre les variables d'entrées et le vecteur de sortie en fonction des conditions environnantes (matériaux, conditions aux limites, conditions initiales). Les fondements des modèles mathématiques pour la PàC font appel aux divers domaines multi-physiques du générateur : l'électricité, l'électrochimie, la thermodynamique et la fluide. Ce type de modélisation est très souvent complexe à cause notamment de la nature pluridisciplinaire des problèmes liés au système. Même si des hypothèses plus ou moins fortes permettent de simplifier l'approche, les inconvénients des modèles analytiques résident dans la lenteur de la résolution temporelle des équations, surtout lorsque le modèle est dynamique et en 3 dimensions (étude sur les 3 axes), ainsi que dans la validation du modèle du fait d'un grand nombre de grandeurs caractéristiques à estimer ou à mesurer. Enfin, le besoin d'une instrumentation expérimentale importante et parfois invasive pour déterminer les grandeurs caractéristiques constitue un frein à son intérêt immédiat dans le cadre d'une application embarquée. Cette méthodologie est bien souvent mise en place par des personnels souhaitant décrire ou comprendre un phénomène physique bien précis en vue d'une optimisation structurelle/ géométrique de certains composants du générateur. Bien que cela soit théoriquement possible, aucun des modèles physiques actuels ne s'intéresse à l'ensemble des domaines physiques de la PàC. Ils se consacrent plutôt à une portion du problème complet. De ce fait, l'utilisation de modèles mécanistiques pour le diagnostic est possible mais avec un temps de réponse allant du différé au complètement ultérieur. Cette caractéristique typique des modèles physiques limite pratiquement la possibilité de leurs utilisations en vue du contrôle-commande en temps réel du système PàC pour inhiber un défaut.

Dans le cadre du diagnostic de PàC, deux approches peuvent être rencontrées. La première, et la plus largement répandue consiste en l'utilisation de modèles de dimension 0, qui reposent sur des circuits équivalents pour modéliser physiquement le comportement dynamique du générateur [Yua06-1],[Yua06-2],[Lat01],[Bru04],[Fou06],[Rub07]. L'utilisation de modèles électriques équivalents met en jeu des composants électriques passifs pour modéliser le comportement dynamique de la PàC. Cette méthodologie est basée sur une étude expérimentale et multiparamétrique permettant de déterminer les valeurs des éléments du modèle. Bien que principalement couplée avec la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [Yua06-1],[Yua06-2],[Lat01],[Bru04],[Fou06], quelques travaux ont été entrepris au moyen de la méthode de l'interruption de courant (IC) [Rub07]. L'intérêt de cette approche réside dans le lien physique avec les composants passifs du modèle pour un coût en calcul (détermination des paramètres) relativement faible. Néanmoins, la détermination des paramètres ne peut être faite de façon unique puisqu'un spectre d'impédance ou relevé courant-tension peut être modélisé par différents circuits équivalents. De plus, suivant le point de fonctionnement, un modèle permettant un tracé précis de la courbe mesurée peut parfois s'avérer être difficilement utilisable pour un autre point de fonctionnement. Un grand nombre de modèles équivalents a été développé en fonction de différentes applications visées [Sch01-1],[Sch01-2],[Wag03],[Wag04],[And02-2],[And03],[Ciu99],[Ciu00],[Ciu03]. Pour sa part, [Lat01] à l'aide de la SIE, d'un modèle équivalent et d'un algorithme des moindres carrés non-linéaire complexe a permis la détection et

l'identification de 3 défauts (empoisonnement au CO, noyage des électrodes et assèchement de la membrane) à travers la variance des paramètres du modèle. Cependant, l'auteur souligne la difficulté à trouver un jeu de conditions initiales destiné à l'algorithme de résolution permettant de tracer correctement les spectres d'impédance relevés. Il est également précisé que la détection d'un défaut évoluant rapidement dans le temps est problématique. Contrairement à [Lat01] qui utilisait un algorithme de résolution multiparamétrique, [Rub07] utilise la méthode par IC pour caler son modèle de Randles. L'avantage de son approche réside dans le fait que la solution trouvée est unique par rapport au tracé. Son inconvénient est que la méthode par IC nécessite un système d'acquisition rapide [Men02]. Appliquée avec succès pour le noyage du compartiment cathodique, l'auteur met en évidence un lien étroit entre la résistance de diffusion cathodique et le contenu en eau dans le compartiment cathode. L'utilisation de la résistance de diffusion cathodique comme gabarit du noyage constitue alors un excellent moyen de diagnostic. De façon similaire à [Lat01], [Bru04] utilise un circuit équivalent de Randles pour différencier trois états (noyage, assèchement, normal) en fonction de la variation de trois paramètres du modèle : la résistance ohmique de la PàC, la résistance de transfert de charge et la résistance de transfert de matière.

La seconde approche consiste à utiliser des modèles de dimensions supérieures [Her06-1],[Nat03],[Cha03]. Dans son travail, [Her06-1] utilise l'analogie fluide / électrique pour développer un modèle dynamique de dimension 1 en tenant compte des non-linéarités inhérentes à la PàC de type PEM liées à la dynamique des fluides et à la saturation de la vapeur d'eau notamment. Cette approche permet de prévoir, de détecter et d'analyser des conditions critiques comme le noyage du cœur de pile. Comme pour les circuits équivalents, cette méthodologie nécessite une identification paramétrique des éléments constitutifs du modèle. La partie électrique du modèle est spécifiée par les équations semi-empiriques présentées dans [Lar03]. La partie relative à la thermodynamique de la PàC n'a cependant pas été traitée et la température a été considérée constante et uniforme. Un défaut de noyage de PàC localisé à la cathode peut être diagnostiqué par l'observation d'une chute de tension de pile graduelle, une augmentation des résistances équivalentes à la cathode et une invariance des résistances fluidiques équivalentes à l'anode.

De son côté, [Nat03] a développé un modèle statique isotherme de dimension 3 dans le but d'analyser les effets du noyage dans la couche de diffusion cathodique. L'effet du noyage a permis de mettre en évidence grâce au modèle des variations importantes sur la concentration en oxygène le long des canaux, variations qui influent directement sur la distribution surfacique du courant électrique aux électrodes.

Une autre approche adoptée (modèle statique isotherme à 1 dimension) par [Cha03] a permis de quantifier l'impact de la présence de monoxyde de carbone dilué dans le dihydrogène.

Le modèle analytique présente l'avantage de donner d'un point de vue physique les relations causales et les évolutions des paramètres du système. La complexité du modèle grandissant avec sa dimension, les hypothèses qui peuvent être formulées impactent directement la compréhension des phénomènes ainsi que le temps de résolution de l'algorithme. Les modèles physiques regroupent une multitude de paramètres très variés dont la mesure s'avère parfois complexe en pratique (ex : les coefficients de diffusion des couches de diffusion pour chaque espèce). En outre, plusieurs coefficients sont généralement déterminés empiriquement pour initialiser l'algorithme. Le choix des conditions initiales a un impact important sur la précision de l'algorithme (maximum local) et sa possible non-convergence. Si le but recherché par ce modèle est clairement une meilleure compréhension des processus multi-physiques se produisant dans le système, son développement dans le cadre d'une application diagnostic semble difficile.

5.2- Modèle boîte noire.

À l'opposé des approches physiques, les modèles boîtes noires ne se focalisent pas sur l'aspect physico-chimique des relations sous-jacentes au générateur. L'intérêt final de l'approche boîte noire est clairement de minimiser les temps de calcul liés au modèle afin de pouvoir effectuer une action de contrôle-commande sur le système. Le principal inconvénient de ce type de modélisation est qu'il n'existe plus de lien physique entre le modèle et la réalité des choses. Il est donc généralement exclu d'utiliser cette méthodologie pour expliquer les mécanismes réactionnels et/ ou dimensionner les composants. A défaut d'intégrer de la connaissance dans leurs relations, les modèles boîtes noires ont besoin de données et/ ou de l'expertise humaine pour réaliser un apprentissage du système et pour en reproduire son comportement.

Dans leur travail, [His04] utilisent la logique floue et l'analyse des résidus comme vecteurs de diagnostic pour deux défauts : l'assèchement de la membrane et l'accumulation d'eau ou d'azote dans le compartiment anodique. Les résidus sont calculés en considérant la différence entre le point de fonctionnement expérimental (courant-tension) et le couple courant-tension issu d'une courbe de polarisation de référence. L'auteur utilise un modèle boucle ouverte, pour réduire le temps de calcul, qui est couplé à un algorithme génétique pour augmenter la sensibilité de la détection. L'étape de décision est confiée à un seuil de vraisemblance empirique (défini par l'auteur) couplé à un circuit logique. Si l'approche est intéressante d'un point de vue pratique puisqu'elle ne nécessite que deux capteurs peu onéreux (courant et tension), elle ne permet pas d'identifier précisément le lieu du défaut dans le cas de l'accumulation d'eau ou d'azote. L'apport de capteurs et d'expertise supplémentaires pourrait permettre une détection spatiale du défaut et induire une plus grande capacité à détecter différents défauts.

Similairement au travail précédent, [Fen01] ont développé un modèle basé sur de la logique floue à 3 entrées et une sortie selon le modèle « Standard additive model ».

Développé pour diagnostiquer les défauts d'assèchement de la membrane et d'accumulation d'eau dans le compartiment cathodique, il utilise en plus de la courbe de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique pour identifier spécifiquement et uniquement le défaut d'assèchement. Dans cette optique, l'auteur utilise l'augmentation de l'amplitude de l'impédance ainsi qu'une diminution des performances de la courbe de polarisation pour discerner assèchement et noyage respectivement (classification floue). Le modèle est entraîné par un algorithme qui classe en plusieurs niveaux (au minimum 3, un pour chaque défaut) l'état de santé du générateur. Avec ce modèle, l'auteur a été capable de détecter et d'identifier 90% des défauts simulés sur la PàC. Cette méthode, bien que présentant un bon niveau de détection de défauts, nécessite une base de données conséquente pour présenter un niveau de détection intéressant. Pour ce modèle, deux piles ont été utilisées afin de réaliser l'apprentissage du modèle vis-à-vis des réactions du système.

Très récemment, Escobet al Al. ont développé un modèle à partir de la théorie classique du diagnostic de défaut à base de modèles [Esc09]. Ce modèle basé sur la sensibilité relative au défaut utilise l'analyse des résidus pour détecter et différencier (isoler) six défaillances différentes.

Une autre approche très répandue dans le domaine de l'intelligence artificielle est celle des réseaux de neurones. Avec une approche similaire à [His04], [Nit04] ont utilisé les réseaux de neurones pour diagnostiquer en temps réel tout changement même graduel dans la courbe de polarisation dû aux effets du vieillissement, des impuretés contenues dans les gaz réactifs et aux fonctionnements statique ou dynamique. Le diagnostic est effectué en comparant la courbe de polarisation estimée par un modèle (grâce à des mesures statiques ou dynamiques) par rapport à une courbe de polarisation de référence. L'estimation de la courbe de polarisation est réalisée par un algorithme d'apprentissage évolutif (apprenant en permanence) qui transcrit les points de fonctionnement mesurés en courbes de polarisation. Les réseaux de neurones ont aussi été employés par [Ben92] pour détecter la présence de contaminants dans les gaz d'alimentation. L'approche développée est similaire à celle développée dans [Nit04].

Dans le cadre de notre travail, qui nous le rappelons vise à mettre au point un moyen de diagnostic pour PàC, non-intrusif et temps réel, l'intérêt du modèle boîte noire de par son temps de résolution réduit paraît évident. Néanmoins, le besoin de données d'apprentissage et la perte d'informations physiques entre les entrées et sorties du modèle sont autant de contraintes qu'il faudra gérer avec précaution.

5.3- Modèle semi-empirique.

Les modèles semi-empiriques occupent une place intermédiaire entre les modèles physiques et les modèles comportementaux dits boîtes noires. L'idée sous-jacente à cette approche est de conserver un minimum de raisonnement physique dans l'écriture des lois

encodant le modèle et de simplifier d'autre part les parties plus complexes ou inintéressantes pour l'étude en ayant recours à une relation mathématique non causale (polynomiale par exemple) représentative d'un comportement physique. La simplification des relations complexes est aussi de mise lorsque la mesure de certains paramètres est impossible ou trop coûteuse.

Ce type d'approche a été employé par [For05] pour diagnostiquer l'état de la PàC via la méthode dite de l'interruption de courant. Le modèle développé est une simplification (réduction de l'ordre) d'un modèle physique utilisant les circuits électriques équivalents. La même méthode a été utilisée par [Nak08] pour diagnostiquer la présence du monoxyde de carbone.

Un autre modèle semi-empirique a été développé pour l'étude des effets d'une contamination au toluène sur la courbe de polarisation [Li08-2].

Enfin, [Sug06] utilisa une approche semi-empirique couplée à la méthode de l'interruption de courant pour détecter la présence d'un phénomène de noyage. Le circuit équivalent développé est constitué d'une ligne de transmission de trois cellules RC permettant de modéliser l'équation non linéaire liant la tension au courant. La détection du défaut est constatée par la variance de certains paramètres du modèle, paramètres qui n'ont pas de relation directe avec une explication physique du phénomène.

Le modèle semi-empirique présente bien des avantages, vitesse de convergence accrue par rapport aux modèles physiques, conservation d'une partie des relations physiques. Son intérêt dans le cadre du diagnostic s'avère intéressant et utile.

5.4- Approches « signal » et traitement de l'information.

5.4.1- Approches « signal ».

Le développement d'un modèle physique, semi-empirique ou boîte noire pour le diagnostic est relativement fastidieux, non-intuitif, onéreux en termes financiers et en temps de développement. Pour contourner ces difficultés, l'approche « signal » s'avère utile. Il s'agit en fait dans ce cas de trouver une ou plusieurs mesures spécifiques (fréquence, tension, pression ...) pour discriminer un ou plusieurs défauts. Cette approche a été largement mise en œuvre pour le diagnostic de PàC. Le diagnostic effectué est généralement temps réel ou semi-différé. La qualité et la précision du diagnostic sont principalement déterminées par le moyen expérimental de diagnostic. Nous ne nous efforcerons pas de détailler chaque principe, mais nous donnerons plutôt une vue globale des différentes solutions permettant de détecter les défauts inhérents au fonctionnement de la PàC.

Le défaut de noyage a été particulièrement investigué par de nombreuses équipes de recherches. Comme mentionné précédemment, un test simple visant à mesurer l'élévation de la pression en entrée du générateur ou encore la différence de pression entre l'entrée et la sortie de pile permet de détecter une présence excessive d'eau dans la couche de diffusion, mais aussi dans les canaux sans identification ni modélisation précise [Bar05-2],[Ma08],[Liu07]. La définition du seuil, au niveau par exemple de la différence de pression, pour réagir à l'évolution temporelle du système demeure soumise à l'appréciation de l'utilisateur.

Une méthode originale a été proposée par [Che08] pour détecter une éventuelle accumulation d'eau excessive dans les compartiments anodique et cathodique. Les auteurs utilisent la réponse fréquentielle du capteur de pression suite à un échelon de courant appliqué sur la PàC pour estimer le contenu en eau dans la cellule.

L'appauvrissement en gaz réactif dans certaines zones de la surface active pouvant découler par exemple d'un noyage a été diagnostiqué par [Liu06-4] en utilisant la mesure des densités de courant locales dans une PàC segmentée.

La membrane, au cœur de la PàC, est considérée comme étant un organe fragile pouvant entraîner la défaillance du générateur. L'intégrité physique de la membrane pourrait néanmoins être contrôlée par un suivi de la concentration d'ions fluor contenus dans l'eau liquide à la cathode [Liu01-2].

Toutes les approches « signal » présentées jusqu'ici ne peuvent détecter uniquement qu'un défaut. L'utilisation d'outils expérimentaux plus complets et permettant le diagnostic de plusieurs défauts a été faite par [Lat01],[Kad09],[Lec06],[Mer06],[Mer02]. Pour mémoire, la spectroscopie électrochimique d'impédance (SIE) est une technique capable de discerner plusieurs processus physico-chimiques à condition que leurs constantes de temps soient distinctes. Dans leurs travaux, [Mer06],[Mer02] se sont intéressés aux défauts de noyage et d'assèchement. Les deux défauts ont pu être isolés et détectés pour différentes bandes de fréquences. L'effet de l'assèchement étant visible sur le spectre d'impédance dans la bande de fréquence 100 kHz-0,5 Hz. L'effet du noyage étant quant à lui visible sur une plage de fréquence plus basse et restreinte allant de 100 Hz à 0,5 Hz. L'identification de zones fréquentielles a permis le diagnostic et l'identification du défaut. Un travail similaire a été mené par [Lec06]. Outre les défauts d'assèchement de la membrane et de noyage des compartiments, les auteurs ont considéré le défaut d'empoisonnement au monoxyde de carbone à l'électrode anodique. Les auteurs identifient eux aussi trois zones fréquentielles pour discriminer les défauts entre eux.

L'inconvénient d'une telle méthode est qu'elle est fortement dépendante du paramètre temps contrairement à la mesure de pression. Si dans les travaux précédents, les auteurs ont « limité » le nombre de points de mesures (plage de fréquence) pour faire le diagnostic, la mesure de plusieurs points à basse fréquence reste cependant problématique. Ce problème a

été contourné par [Lat01] qui utilise trois fréquences bien précises : 50 Hz, 500 Hz et 5000 Hz pour détecter et identifier les défauts d'empoisonnement, d'assèchement et de noyage.

[Kad09] quant à lui utilise la spectroscopie d'impédance avec un signal d'excitation à forte amplitude afin de discerner grâce aux harmoniques fréquentiels contenus dans la réponse du système trois types de défauts (noyage, assèchement, contamination au monoxyde de carbone).

Une dernière approche découlant de la SIE a été développée par [Ram06-1],[Ram06-2]. Dans cette méthode, le système est perturbé par un signal de faible amplitude et de fréquence unique. En fonctionnement normal, la réponse du système ne contient pas d'harmonique hormis ceux liés au bruit généré par les systèmes électromagnétiques voisins (charge dynamique par exemple). Toutefois, lorsqu'un défaut apparaît, la réponse du système peut contenir un riche contenu harmonique. La détection d'une distorsion harmonique dans la réponse du système a été appliquée pour détecter l'appauvrissement en gaz réactifs. Il est à noter que cette méthode ne permet pas d'identifier le défaut ni d'en localiser la cause.

Les techniques basées « signal » ont prouvé leur efficacité comme moyens de diagnostic temps réel ou quasi-temps réel. Néanmoins, la quantification de seuils pour détecter l'occurrence d'un défaut est inévitable. La définition de ces seuils reste compliquée puisque les effets des conditions opératoires peuvent avoir un effet sur l'amplitude de ces seuils.

5.4.2- Traitement de l'information.

Enfin, la dernière famille des méthodologies de diagnostic regroupe les approches de traitement de l'information réalisé de façon logique, statistique ou bien encore probabiliste. L'approche logique a été exploitée dans [You08] pour diagnostiquer respectivement le noyage, la dégradation des couches actives et les défaillances systèmes pouvant survenir sur un système Nexa Ballard. Pour y parvenir, les auteurs exploitent les arbres de défaillances et leurs fonctions logiques (ET, OU, NON...).

Une stratégie de diagnostic basée sur une approche stochastique a été réalisée par [Her06-1],[Her06-2]. Cette approche se base sur la distribution des tensions des cellules unitaires du générateur. La méthodologie a permis une différenciation claire entre différents modes de fonctionnement. De plus, cette approche présente l'intérêt de rester simple du point de vue algorithmique et donc facile à implanter sur des systèmes embarqués en vue d'un diagnostic temps réel.

Enfin, les approches probabilistes ont été envisagées en vue du diagnostic de PàC dans [Ria07],[Ria06],[Ria08]. Cette méthode graphique définit ou trouve les relations logiques de cause à effet contenues dans une base de données au travers des différentes variables définies

dans le réseau bayésien. Le développement d'un réseau bayésien avec cinq paramètres d'entrées (tension, courant, puissance électrique, température, pression de l'hydrogène en amont du stack) a permis le diagnostic de nombreux défauts comme la défaillance du circuit d'alimentation en air (appauvrissement en oxygène), la défaillance du système de refroidissement, un niveau anormal de dihydrogène traversant la membrane (rupture physique de la membrane) ainsi que la défaillance du circuit d'alimentation en hydrogène (appauvrissement en hydrogène). La construction du réseau bayésien s'est appuyée sur une base de données de 10000 cas. Cependant, dans le but de limiter les coûts de développement du modèle, la base d'apprentissage n'a pas été réalisée expérimentalement mais au moyen d'un modèle mathématique multi-physique. La base de données considère différentes conditions opératoires avec différents types de défauts simulés et choisis dans une séquence aléatoire. La base de données doit aussi inclure l'expertise du développeur, lequel doit connaître le statut du système pour chacun des cas. Enfin, le modèle graphique du réseau bayésien est construit à l'aide de variables discriminantes, d'observations et de diagnostics. Ces variables ne peuvent être définies autrement que par le constructeur du réseau. Le développement du réseau se décompose en plusieurs étapes. La première consiste à trouver une structure optimale par rapport à la base de données. Si l'utilisateur pense que le réseau a créé des liens causaux impossibles, il peut alors modifier la structure du réseau. Dans ce cas, une troisième étape visant à optimiser les paramètres en fonction de la nouvelle structure est alors nécessaire. Nous reviendrons plus en détails sur cette méthodologie dans le dernier chapitre de cette thèse.

Conclusions.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons fait état des diverses dégradations qui peuvent subvenir au cours de la durée de vie du générateur électrique. Il a été montré que l'ensemble des constituants de la PàC est soumis à d'importantes contraintes et de natures différentes. Si les dégradations au cours du temps ont toutes pour conséquence de réduire la tension de fonctionnement du générateur, leurs origines sont diverses. On distingue alors trois types de dégradation : thermique, chimique ou électrochimique et mécanique.

La contrainte de la durée de vie pourrait néanmoins être contournée en optant pour des procédures de diagnostic qui permettraient de détecter à quel moment il convient de changer certains organes du système PàC. Dans la deuxième partie de ce chapitre, il a été fait mention de plusieurs philosophies et stratégies de diagnostic. Il apparaît que la maintenance préventive conditionnelle constitue un excellent choix possible pour l'application PàC. Les objectifs visés par la maintenance préventive conditionnelle consistent à l'amélioration de la fiabilité du matériel, une augmentation des performances du système, la garantie d'une plus grande sécurité humaine et matérielle et enfin, la réduction des coûts d'exploitation du système.

La troisième partie de ce chapitre a été consacrée aux différents moyens expérimentaux en vue du diagnostic de PàC. Il apparaît clairement que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil à considérer pour l'étude de la PàC, puisqu'elle permet la détection et l'identification de plusieurs défauts majeurs (assèchement, noyage, contamination au CO, appauvrissement en gaz,...). Néanmoins, dans la pratique, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance en vue du diagnostic d'un système embarqué dynamique est plus compliquée. Dans la théorie, la SIE s'applique sur un système linéaire ou non-linéaire comme c'est le cas de la PàC. Cependant la détermination de l'impédance complexe est beaucoup plus difficile à obtenir. Pour simplifier la mesure de l'impédance sur des systèmes non-linéaires, on recherche généralement un point de fonctionnement particulier permettant de considérer le système comme linéaire autour de ce point. L'utilisation d'un signal d'excitation à faible amplitude pour ne pas perturber le système loin de son équilibre est nécessaire [Bru09]. Il est aussi possible d'envisager d'analyser le contenu harmonique des ondes électriques pour détecter et isoler les défauts comme cela a été proposé dans [Kad09]. Cependant l'effet de sollicitations fréquentielles à forte amplitude peut avoir un effet sur les systèmes de régulation (auxiliaires) équipant le banc de mesure et donc générer une interaction du banc de test sur la réponse du système. Une autre problématique de la mesure par SIE est liée au temps nécessaire pour acquérir le spectre d'impédance complet sur une plage fréquentielle contenant notamment des fréquences inférieures au Hz. Cette problématique peut néanmoins être limitée par l'utilisation d'une stimulation multi-fréquentielle [Bru09] ou par la détection de fréquences/ bande de fréquences permettant d'identifier et d'isoler le défaut [Lat01].

Le besoin fort d'une station électrochimique performante et fiable permettant de réaliser une acquisition de l'impédance fréquentielle sur un générateur de forte puissance et multi-cellules a été exprimé sur la plateforme FC LAB. Au début de cette thèse, aucune société ne fournissait d'équipement capable de mesurer avec une qualité suffisante, une ou plusieurs impédances électrochimiques de façon séquentielle ou parallèle avec un potentiel supérieur à 12 V. Le développement d'un spectromètre d'impédance permettant la mesure fréquentielle de l'impédance électrochimique sur un générateur multi-cellules s'est donc avéré nécessaire afin de répondre d'une part au cahier des charges du projet DIAPASON (projet ANR PAN'H) mais aussi aux besoins plus généraux exprimés sur la plateforme de Belfort. Le développement du système de mesure fait donc logiquement l'objet de la seconde partie de ce manuscrit.

Enfin dans, la dernière partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés aux différentes approches assurant le traitement des mesures réalisées via le système d'acquisition expérimental. Il apparaît clairement que les modélisations physiques donnent lieu à des temps de calcul souvent trop importants, qui les rendent incompatibles avec des approches diagnostic temps réel. Des approches de types boîtes noires, basées « signal » ou faisant appel à des techniques de traitement de l'information sont donc préférables et plus compatibles avec les objectifs de cette thèse. Cependant, il faut garder à l'esprit que ces modélisations ne

décrivent pas analytiquement les relations physiques entre les variables et que leurs performances sont directement liées aux données expérimentales considérées.

Certaines méthodologies, notamment les solutions à base de reconnaissance de formes floue ou autre (réseau de neurones) [His07],[Fou06] peuvent générer des résultats intéressants en termes de détection de défauts. Les approches probabilistes, statistiques ou logiques comme les arbres de défaillance ou les réseaux bayésiens présentent une meilleure capacité à percevoir l'origine du défaut et la démarche à effectuer pour contrecarrer le défaut. L'approche bayésienne possède un avantage supplémentaire par rapport aux méthodologies statistiques ou logiques : elle permet la découverte de liens causaux entre les variables à partir de la base de données, alors que l'utilisateur ne les connaissait pas a priori. Cet atout est particulièrement intéressant pour les systèmes complexes et/ ou mal connus. Dans le cadre de notre application, il nous a semblé intéressant de développer cette approche bayésienne. Cette méthode présente de nombreux intérêts qui coïncident avec les idées essentielles du projet DIAPASON et la réalisation d'un système de diagnostic temps réel sans modèle.

CHAPITRE 2

Spectroscopie d'impédance électrochimique : principe et développement d'un système dédié aux mesures sur générateur multi-cellules.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode largement employée pour l'analyse fondamentale des phénomènes existant dans les dispositifs électrochimiques. Les prémices de la mesure d'impédance électrochimique remontent à la fin du XIXème siècle avec les travaux d'Emil Gabriel Warburg sur les processus de diffusion entre un liquide et un solide et ceux d'Oliver Heaviside sur le calcul opérationnel pour résoudre des équations différentielles en les transformant en équations algébriques ordinaires [Mcd]. Il aura fallu attendre les années 1960 et les travaux d'Epelboin et de son équipe [Dar95] pour que la théorie de la SIE apparaisse comme une méthode d'analyse possible pour étudier les mécanismes de corrosion. Leurs travaux ont notamment permis la conception du premier spectromètre d'impédance électrochimique, le Solartron 1172. Ce premier système permettait l'étude fréquentielle d'un composant à des fréquences comprises entre 0,1 mHz et 9,99 kHz. Dès lors, de nombreux travaux ont été entrepris pour comprendre les réactions électrochimiques se produisant aux interfaces (Frumkin, Armstrong, Smith...) [Mcd]. Le cumul de leurs recherches a permis une plus grande compréhension des mécanismes de corrosion. Dans les années 80, le champ d'application de la SIE était limité à l'étude des phénomènes électrochimiques corrosifs. Il s'est étendu ensuite aux domaines des batteries, puis à celui des cellules de PàC. Dès lors, de nombreux travaux de recherches ont vu la mise en œuvre de cet outil, de plusieurs manières (cf. chapitre I, section 3.1.6), et notamment avec des travaux relatifs au diagnostic.

Dans la première partie de ce chapitre, nous énumérerons les grands principes de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous introduirons dans un premier temps la notion d'impédance, puis nous détaillerons les différentes familles de la SIE tout en précisant leurs avantages et inconvénients. Ensuite, nous nous efforcerons de détailler les règles

codifiant l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique linéaire à fréquence unique. Nous terminerons cette partie en introduisant la modélisation par les circuits électriques équivalents.

La seconde partie de chapitre sera axée sur le développement d'un moyen de diagnostic par SIE et répondant au cahier des charges d'un générateur PàC multi-cellules. Nous détaillerons et justifierons le choix de l'architecture et des composants retenus. Enfin, nous détaillerons les fonctionnalités offertes par le système d'acquisition ainsi que ses performances.

Nous concluons ce chapitre par la validation expérimentale du moyen de mesure qui a été développé. La validation se fera à l'aide d'un générateur mono-cellule et avec un impédancemètre vendu dans le commerce et disponible au laboratoire. Dans un deuxième temps, nous confronterons le système de diagnostic à des générateurs multi-cellules (3 et 20 cellules) en fonctionnement. La caractérisation du comportement des cellules élémentaires au sein d'une PàC mettra en évidence les problèmes liés au design du générateur.

1- Les grands principes de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'étude de l'impédance dans le domaine fréquentiel d'un système multi-physique donne lieu à une richesse d'information, permettant d'identifier et d'évaluer des mécanismes de natures différentes (électrochimiques par exemple). La SIE qui consiste à analyser à partir de mesures électriques l'impédance d'un système a été employée sur de nombreux systèmes électrochimiques. En agissant sur les vitesses des réactions électrochimiques, l'utilisation des grandeurs électriques autorise une étude cinétique qui permet de dissocier les couplages entre les divers phénomènes élémentaires.

1.1- Les différentes techniques utilisées en SIE.

La spectroscopie d'impédance est une méthodologie qui a vu son principe évoluer suivant les applications et les études. Il est possible de distinguer trois ou quatre types de technique de SIE suivant que l'on considère l'interruption de courant comme une méthode dérivant de la SIE ou pas. Les trois autres méthodes se différencient principalement par la forme des stimuli électriques appliqués au système électrochimique. Chacune des trois techniques présente des avantages et des inconvénients propres. La **première technique** consiste à appliquer un signal bruité aléatoire (bruit blanc) et à mesurer la réponse bruitée du système. L'avantage du signal bruité est qu'il contient un riche contenu harmonique. Il n'est donc pas nécessaire de répéter plusieurs fois la mesure de l'impédance pour chaque fréquence. Cependant, il n'est pas possible d'obtenir directement l'impédance électrochimique pour chaque fréquence permettant de tracer le spectrogramme d'impédance

complet. Une étape de traitement des données est alors nécessaire. Cette étape vise à décomposer le signal temporel en une multitude d'harmoniques à fréquences distinctes. Pour ce faire, on utilise la transformée de Fourier classique ou la transformée de Fourier multi-sinus [Mcd05]. Bien que théoriquement possible, la difficulté d'une réalisation pratique réside dans le rapport signal-bruit pour chaque fréquence contenue dans le signal bruité. En effet, l'amplitude pour chaque fréquence contenue dans le bruit blanc n'est pas constante, et il est ainsi possible que l'amplitude de certaines fréquences se confonde avec le bruit des mesures. De ce fait, l'impédance déterminée à certaines fréquences peut être erronée. Toutefois, la réalisation d'un bruit blanc impose au système qui génère le signal de posséder une large plage en fréquence. Ce qui n'est pas le cas des charges dynamiques utilisées dans le cadre de l'application PàC, lesquelles sont couramment limitées à une centaine de kHz.

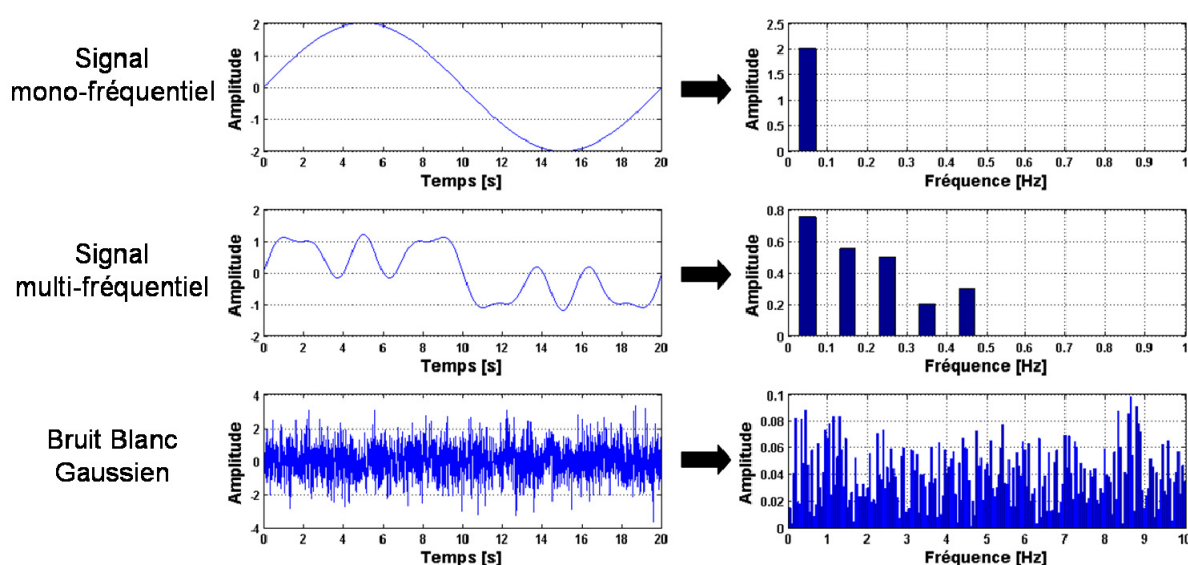


Figure II-1.1-1. Illustration des différents types de stimulus employés en SIE.

De cette technique découlera une approche simplificatrice, l'idée étant d'utiliser une somme bien définie d'ondes sinusoïdales [Bru04]. Récemment en 2007, le constructeur historique en spectromètres d'impédance électrochimique Solartron a développé un nouveau système d'acquisition (Modulab) capable de fonctionner sur ce principe. Cette approche présente l'avantage d'un meilleur rapport signal-bruit pour chaque fréquence et donne la possibilité d'analyser la linéarité de la réponse du système par les relations de Kramers-Kronig (K-K) [Mcd05]. Les relations de K-K décrivent le lien qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes et elles sont utilisées pour évaluer la qualité des données relevées. La condition pour qu'elles s'appliquent à une fonction $f(\omega)$ est que celle-ci doit représenter la transformée de Fourier d'un processus physique linéaire, causal et stable. Toutefois, la transformée de K-K nécessite l'intégration de la fonction sur une gamme de fréquence allant de 0 à $+\infty$. Comme il est impossible de mesurer un spectre sur une plage de fréquence aussi grande, l'évaluation des relations de K-K par intégration nécessite toujours des hypothèses concernant les plages de fréquence non mesurable. La technique multi-sinus nécessite aussi qu'une attention toute particulière soit portée aux fréquences

composant le signal excitateur ainsi qu'aux amplitudes et phases respectives. En effet, les fréquences incluses dans le stimulus électrique doivent respecter le théorème de Shannon (fréquence d'échantillonnage). Ce procédé a démontré de bonnes capacités à mesurer le module de l'impédance et à limiter le temps d'acquisition nécessaire pour obtenir le spectre complet (environ 3 fois moins que pour une excitation mono-fréquentielle) [Bru09].

La **deuxième technique** fait référence à l'approche classique utilisée dans la plupart des mesures par SIE. Le principe consiste à appliquer un signal de très faible amplitude (courant ou tension) mono-fréquentiel de type $e(t) = E_{\max} \times \sin(\omega t)$, et à mesurer la réponse du système (tension ou courant). L'application de la loi d'Ohm permet de calculer les parties réelle et imaginaire ou la phase et l'amplitude de l'impédance complexe. Une étape intermédiaire entre la mesure et la détermination de l'impédance vise à éliminer le bruit environnant afin d'améliorer la qualité de mesure. La transformée de Fourier rapide est classiquement utilisée. L'avantage de cette approche réside dans sa facilité d'application ainsi que dans le rapport signal-bruit limité pour chaque fréquence. Toutefois, le temps nécessaire à l'enregistrement du spectre d'impédance complet peut être important; ce temps dépend du protocole de test (fréquence à mesurer, nombre de périodes de validation, nombre de points par décade...). Un autre désavantage de cette technique (qui se retrouve aussi dans la première approche) concerne le besoin d'une mesure linéaire et stationnaire notamment. Le critère de linéarité est d'ailleurs un des fondements de cette mesure. De ce fait, l'amplitude à choisir pour le signal sinusoïdal ne peut pas être arbitraire. Dans [Bru04],[Yua06-1],[Yua06-2], les auteurs montrent l'importance du choix de l'amplitude. Une trop faible amplitude conduit à des artefacts lors de la mesure des basses fréquences, tandis qu'une amplitude excessive conduit à des instabilités (toujours en basse fréquence) et à des non-linéarités. Le choix de l'amplitude doit donc répondre à deux conditions qui s'opposent. Le signal doit avoir une amplitude suffisamment importante pour discerner clairement le bruit de la mesure. D'autre part, il faut adopter une amplitude suffisamment faible pour l'onde sinusoïdale de manière à considérer un système de nature non linéaire comme linéaire ou quasi-linéaire autour du point de fonctionnement choisi. L'impédance évoluant de façon significative avec la réduction de la fréquence, la linéarité obtenue à une fréquence élevée par exemple n'est plus vraie lors d'une mesure à basse fréquence. Un système est dit linéaire et invariant dans le temps s'il satisfait aux conditions de superposition et de permanence. Ces conditions sont vraies si le système est régi par une équation différentielle linéaire à coefficients constants, du type :

$$\sum_0^j a_i s^{(i)}(t) = \sum_0^j b_i e^{(i)}(t) \quad (\text{Equation II-1.1-1})$$

Avec,

a_i, b_i : des coefficients constants,

$s^{(i)}(t), e^{(i)}(t)$: les dérivées i^{ème} des fonctions s (sorties) et e (entrées) par rapport au temps.

Ainsi la réponse du système à une sollicitation en entrée de type, $a_1 e_1(t) + a_2 e_2(t) + a_3 e_3(t) + \dots$ est égale à la somme des réponses du système $b_1 s_1(t) + b_2 s_2(t) + b_3 s_3(t) + \dots$.

Dans la littérature technique et scientifique relative à la PàC, on rencontre deux approches pour le choix de l'amplitude. Certains, comme [Yua06-1],[Yua06-2], considèrent que le système est quasi-linéaire pour une amplitude crête à crête représentant entre 5 et 10% du courant ou de la tension de polarisation. D'autres, comme [Bru04], considèrent que l'oscillation de tension par cellule appliquée ou résultant du stimulus électrique en courant appliqué à la PàC ne doit pas dépasser une valeur comprise entre 10 et 30 mV et ce, quelle que soit la fréquence. La plage de tension définie précédemment correspond en fait à la tension générée par la température de fonctionnement de la PàC [Bru09].

$$V_T = \frac{RT}{F} \approx 30 \text{ mV} \quad \text{à } 80^\circ\text{C} \quad (\text{Equation II-1.1-2})$$

A l'inverse, un système est dit non linéaire si la relation le régissant est une équation différentielle non linéaire à coefficients constants ou non. C'est principalement ce caractère qu'exploite la **troisième technique** de la SIE. En tout point similaire à la SIE classique, elle utilise néanmoins des signaux excitateurs à forte amplitude. En effet, l'utilisation d'un fort stimulus électrique ayant comme conséquence une variation de plusieurs centaines de mV sur les électrodes conduit en général à un système instable. L'instabilité d'un système est indiquée par exemple dans le contenu harmonique. La détection dans la réponse du système de plusieurs multiples de la fréquence fondamentale (avec des amplitudes non négligeables) constitue d'ailleurs un excellent moyen pour réaliser le test de linéarité. Dans le cadre de la PàC, cette technique a été employée par [Kad09]. Les auteurs utilisent le concept de fonctions à réponse d'ordre supérieur pour diagnostiquer trois défauts (déshydratation de la membrane, noyage du compartiment cathodique et contamination au CO). Turpin et al. utilisent aussi des courants électriques de fortes amplitudes pour modéliser dynamiquement une PàC de type PEM [Tur07].

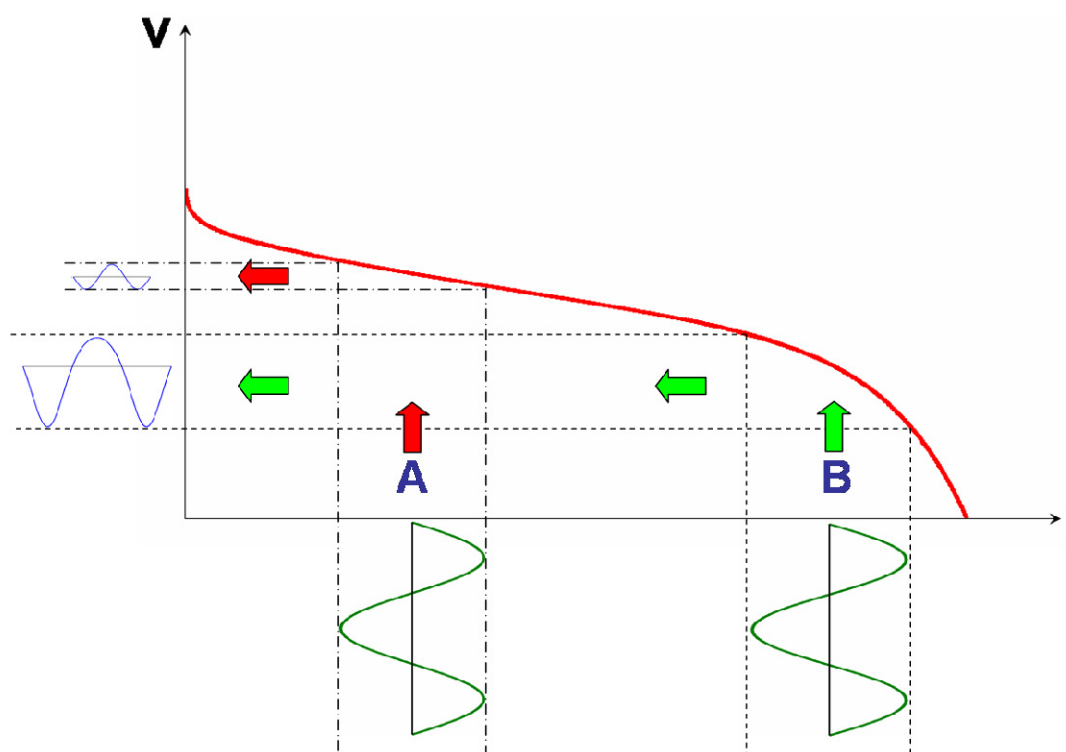


Figure II-1.1-2. Spectroscopie d'impédance à fréquence unique :
Linéaire (cas **A**), non linéaire (cas **B**).

1.2- Conditions de validité sur la mesure de l'impédance électrochimique dans le cas d'une approche à fréquence unique.

La mesure de l'impédance dans le plan fréquentiel nécessite une attention toute particulière d'un point de vue expérimental. En effet, lors d'une mesure d'impédance, il est important de fonctionner en régime linéaire et stationnaire durant toute l'acquisition. Si le système (la PàC) évolue significativement dans le temps, alors les résultats obtenus au début de l'expérience ne sont plus forcément significatifs ni comparables par rapport aux résultats obtenus à la fin du test. Le changement de comportement du système dans le temps entraîne des artefacts de mesure qui par leurs présences peuvent conduire à de fausses conclusions. Cette condition est particulièrement fondée dans le cas des systèmes rencontrant une défaillance. Le cas du noyage des électrodes ou d'une contamination au monoxyde de carbone sont des exemples de défauts rencontrés dans l'application PàC et évoluant dans le temps [Wag03],[Ger09]. Des procédures numériques ont été employées par [Wag03] afin d'éliminer les instationnarités de la PàC lors de la mesure de l'impédance. Toutefois, l'emploi de ces procédures influence la pertinence des résultats expérimentaux en masquant un comportement anodin mais réel de la PàC.

Nous avons vu dans les parties précédentes que la SIE pouvait être appliquée sur un système en fonctionnement linéaire autour du point de fonctionnement ou en non linéaire. L'intérêt d'utiliser les non linéarités du système avec un stimulus mono-fréquentiel est bien sûr d'obtenir des informations supplémentaires sur la PàC [Kad09]. La réponse non linéaire du système peut être provoquée par deux phénomènes : l'utilisation d'un stimulus de trop forte amplitude ne répondant pas à l'équation II-1.1-2 ou bien le fonctionnement de la PàC à faible ou très forte densité de courant, (zones dites non-linéaires) comme indiqué dans la figure II-1.1-2. Les non-linéarités d'un système comme la PàC se traduisent en général par une grande variation du courant ou de la tension. Ces variations peuvent faire évoluer les systèmes de régulation du banc de mesure et ainsi rendre instationnaire le système.

Une autre limite de la SIE est couramment rencontrée avec les spectromètres d'ancienne génération (disponibles avant 2007). Le système d'acquisition utilisé pour l'analyse des ondes sinusoïdales appliquées et renvoyées par le système consiste en général en un potentiostat couplé avec un analyseur de fréquence/ spectre (voir figure II-1.2-1). Le potentiostat est un élément tampon entre le système étudié et la circuiterie d'analyse des parties alternatives. Utilisé pour contrôler une tension ou bien injecter un stimulus de courant électrique, il sert aussi à la mesure des parties DC des signaux électriques et enfin à transmettre les mesures à l'analyseur de spectre. L'analyseur de spectre connecté en aval du potentiostat détermine l'impédance du système en fonction de la fréquence appliquée. Il doit posséder une bonne précision ainsi qu'une plage de fréquence importante. Si dans la pratique l'analyseur de fréquence ne pose pas de problème, le potentiostat quant à lui rencontre de nombreuses limitations physiques. L'amplificateur de puissance réversible (source ou charge) utilisé par le potentiostat est généralement limité à une centaine de Watt maximum. Les circuits de mesure du courant et des tensions sont limités à quelques dizaines d'Ampère et quelques Volt respectivement. Les potentiels de mode commun sont eux aussi clairement limités à quelques Volt. Ces contraintes rendent impossible la mesure de l'impédance dans le cas d'un générateur à forte tension.

Pour illustrer nos propos, la station électrochimique du constructeur Zahner (l'institut FC LAB en possède une unité) est le parfait exemple des contraintes évoquées ci-dessus :

| Station électrochimique : IM6 | | |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Paramètre : | & Module de puissance : PP240 | <i>Station électrochimique : IM6</i> |
| Tension maximale mesurable | $\pm 4 \text{ V}$ | $\pm 10 \text{ V}$ |
| Courant maximal mesurable | $\pm 40 \text{ A}$ | $\pm 3 \text{ A}$ |
| <i>Puissance maximale</i> | $\pm 160 \text{ W}$ | $\pm 30 \text{ W}$ |

Tableau II-1.2-1. Caractéristiques spécifiques de la station électrochimique IM6 + PP240 équipant l'institut FC LAB.



Figure II-1.2-1. Impédancemètre, 1- PC de contrôle, 2- Potentiostat PP240 forte puissance, 3-Analyseur de spectre, 4- Potentiostat IM6 faible puissance.

L'amplificateur de puissance PP240 a pour principal objectif de modifier la contrainte sur la puissance maximale fournie par la PàC. Avec ce module, il est possible de mesurer un courant de 40 A sous une tension maximale de 4 V. Malgré l'accroissement de puissance, on remarquera que la tension maximale mesurable par l'amplificateur de puissance ne dépasse pas 4 V. Cette forte contrainte ne permet pas d'envisager l'étude de générateurs PàC composés de plus de 5 cellules élémentaires.

Le besoin d'une station électrochimique adaptée à l'application PàC multi-cellules apparaît alors évident. Les limites en tension imposées par le potentiostat IM6 et l'amplificateur de puissance PP240 ne correspondent pas à la gamme de tension des générateurs PàC du projet DIAPASON (20 V).

1.3- Principe de la spectroscopie d'impédance.

1.3.1- Théorie.

La spectroscopie d'impédance repose sur le concept de l'impédance électrique complexe \bar{Z} . La démarche à suivre pour toute expérimentation basée sur la spectroscopie d'impédance mono-fréquentielle dite classique repose sur l'injection d'une onde mono-fréquentielle alternative superposée à une onde continue (voir équation II-1.3.1-1). L'injection se fait aussi bien sur le courant (mode galvanostatique) que sur la tension (mode

potentiostatique). Néanmoins, dans le cadre de la PàC, l'emploi du mode galvanostatique (contrôle du courant) est préféré à son homologue. Ce choix s'explique par le caractère capacitif de la PàC qui est vue (sur un plan contrôle-commande) comme une source de tension. De ce fait, il est plus aisé de contrôler son courant que sa tension. De plus, les cellules fonctionnant dans des conditions différentes, du fait des hétérogénéités dans la distribution des gaz réactifs, il adviendrait qu'imposer une tension sur le générateur multi-cellule conduirait à produire un courant élevé que certaines cellules « dégradées » ne pourraient fournir. Ces dernières fonctionneraient donc en mode électrolyse détruisant le générateur que l'on cherche à caractériser. La forme du courant injecté/ demandé à la PàC peut s'écrire sous cette forme :

$$i(t) = i_{dc} + i_1 \times \sin(\omega_1 t) \quad (\text{Equation II-1.3.1-1})$$

Avec ω_1 la pulsation du courant électrique, en rad/s.

La réponse de la PàC à ce type de stimulus peut s'écrire :

$$e(t) = e_{dc} + e_1 \times \sin(\omega_1 t + \theta_1) + e_2 \times \sin(2 \times \omega_1 t + \theta_2) + \dots \quad (\text{Equation II-1.3.1-2})$$

Avec $\theta_{1,2,\dots}$ le déphasage entre le courant et la tension pour chaque harmonique.

L'impédance du système pour une injection de courant sinusoïdale peut se définir comme le rapport $\frac{e(j\omega)}{i(j\omega)}$. En utilisant la formulation d'Euler et en considérant la réponse du système comme linéaire, il est possible de transformer les équations II-1.3.1-1 et II-1.3.1-2 en :

$$i(t) = i_{dc} + i_1 \times \exp(j\omega t + j\theta_{i_1}) \quad (\text{Equation II-1.3.1-3})$$

$$e(t) = e_{dc} + e_1 \times \exp(j\omega t + j\theta_{e_1}) \quad (\text{Equation II-1.3.1-4})$$

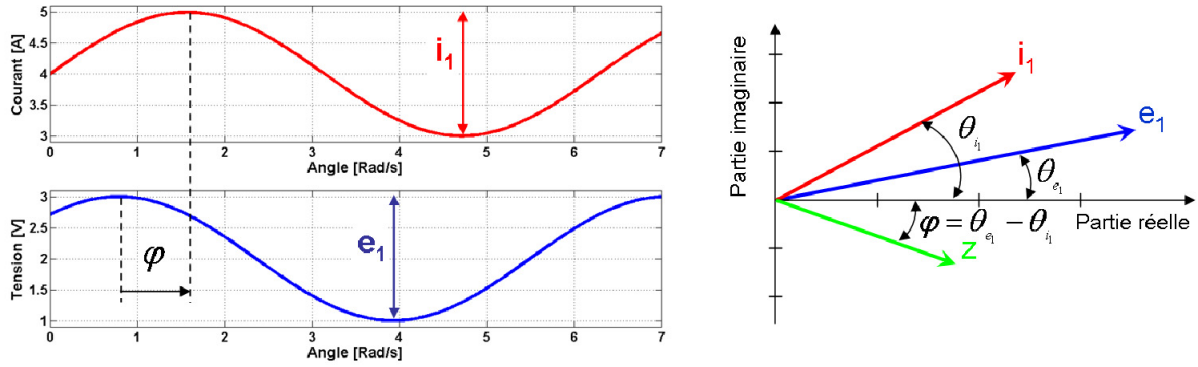


Figure II-1.3.1-1. Détermination de l'impédance complexe.

L'impédance étant définie comme le rapport entre la tension et le courant dans le domaine fréquentiel, les termes i_{dc} et e_{dc} peuvent être éliminés. L'utilisation des équations II-1.3.1-3 et II-1.3.1-4 permet de définir l'impédance complexe du système (amplitude et phase).

$$|\bar{Z}| = \frac{e_1}{i_1} \quad (\text{Equation II-1.3.1-5})$$

Et,

$$\varphi = \theta_{e_1} - \theta_{i_1} \quad (\text{Equation II-1.3.1-6})$$

Comme tout nombre complexe, il est possible d'écrire l'impédance sous sa forme complexe.

$$\bar{Z}(\omega) = \text{Re}(\bar{Z}(\omega)) + j \cdot \text{Im}(\bar{Z}(\omega)) \quad (\text{Equation II-1.3.1-7})$$

Avec comme propriétés :

$$|\bar{Z}| = \sqrt{[\text{Re}(\bar{Z}(\omega))]^2 + [\text{Im}(\bar{Z}(\omega))]^2} \quad (\text{Equation II-1.3.1-8})$$

Et,

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}(\bar{Z}(\omega))}{\text{Re}(\bar{Z}(\omega))} \right) \quad (\text{Equation II-1.3.1-9})$$

L'impédance ainsi définie pour une gamme de fréquence peut être tracée dans un diagramme de Nyquist ou dans un plan dual de Bode (phase et amplitude). L'intérêt d'utiliser un plan de Bode est de pouvoir visualiser explicitement l'influence de la fréquence. Toutefois, la comparaison avec des spectres d'impédance relevés dans des conditions de fonctionnement

différentes, ne permet pas de donner une vue très claire et compréhensible des phénomènes électrochimiques mis en jeu. A l'inverse, le plan de Nyquist permet de mieux visualiser l'évolution des performances de dispositifs électrochimiques. La figure II-1.3.2-3 illustre un plan dual de Bode ainsi qu'un plan de Nyquist dans le cas d'une expérience SIE sur une mono-cellule.

1.3.2- Pratique.

A- Technique de mesure.

La mise en place expérimentale d'une mesure par spectroscopie d'impédance peut sensiblement évoluer en fonction du besoin de l'opérateur. La majorité des spectromètres d'impédance actuels est équipée d'une connectique à quatre électrodes. On trouve une électrode auxiliaire qui fournit le courant électrique à l'élément en test, une électrode de travail qui mesure le courant électrique traversant la cellule, une électrode de référence qui comme son nom l'indique mesure le potentiel de référence et enfin, une électrode permettant la mesure du potentiel de l'élément investigué. Avec ces 4 électrodes, il est possible d'envisager plusieurs méthodes de mesure dites à deux, trois ou quatre électrodes. Le montage à deux électrodes (voir figure II-1.3.2-1) est principalement utilisé pour la mesure de forte impédance (sur des matériaux) où l'impédance des câbles du spectromètre est négligeable devant l'impédance de l'échantillon. Le montage à trois électrodes utilisant une électrode de référence a lui été employé pour les études de corrosion des matériaux (faible à moyenne impédance). Il est aussi utilisé lorsque l'impédancemètre ne permet pas une mesure sur quatre électrodes. Néanmoins, la mesure de la chute de tension dans l'électrode de travail contribue à une importante source d'erreur lorsque l'impédance de l'échantillon est très faible. Enfin, le montage à quatre électrodes est extrêmement utile pour la mesure de très faibles impédances (supercondensateur, PàC...). Dans le cas d'un montage à quatre électrodes, l'impédance des câbles n'influe pas sur la détermination de l'impédance de l'échantillon. En effet, avec le montage à quatre électrodes, la tension est mesurée directement aux bornes de l'échantillon et non à partir des électrodes de travail/ auxiliaire, comme c'est le cas sur un montage 2 ou 3 électrodes. Néanmoins, cette spécificité du montage à quatre électrodes nécessite des entrées sur les électrodes de référence et de tests en hautes impédances ($>G\Omega$) et possédant une faible capacité (<100 pF).

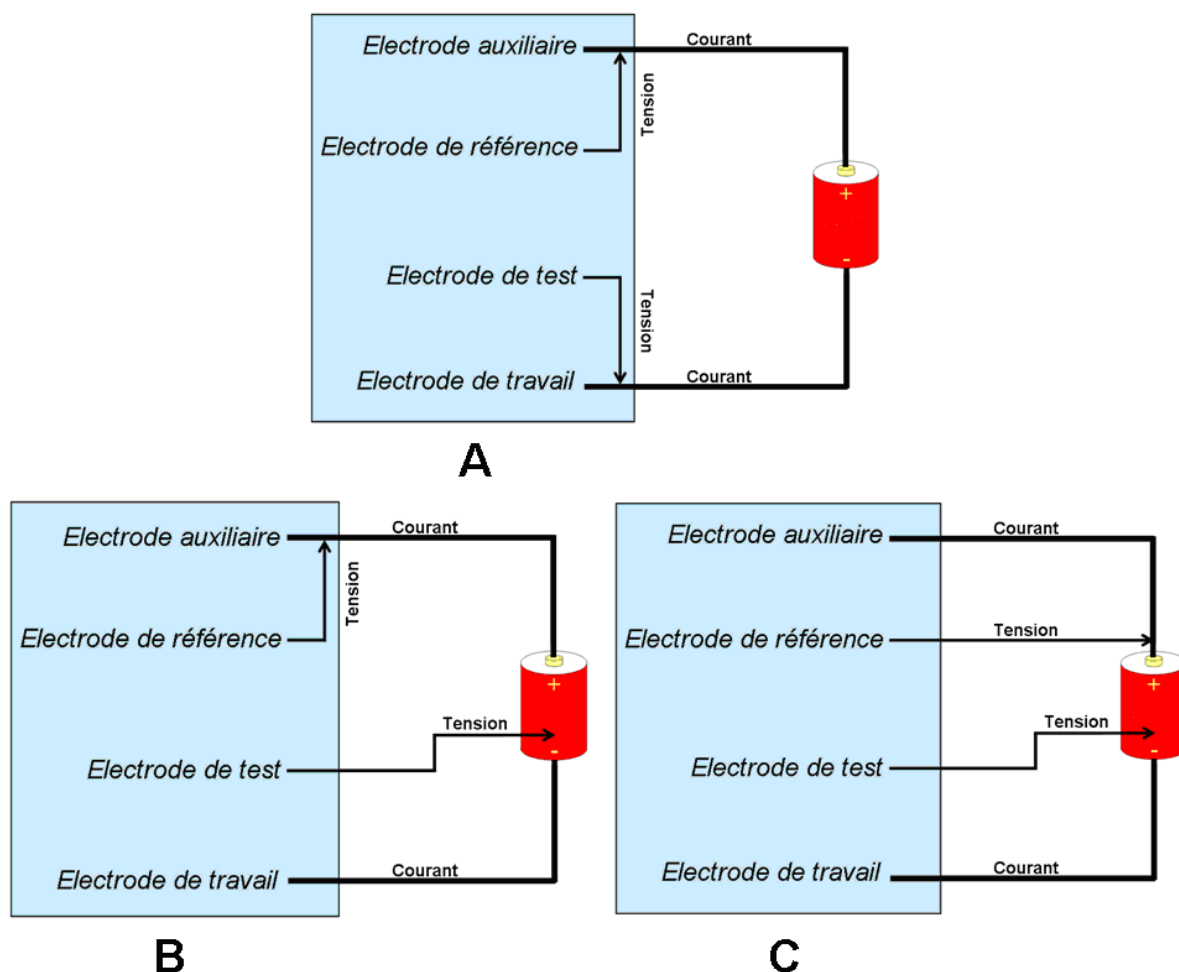


Figure II-1.3.2-1. Montage potentiostatique/ galvanostatique, A) à deux électrodes, B) à trois électrodes, C) à 4 électrodes, sur un élément test.

Dans le cadre de la PàC, l'impédance du générateur ou d'une cellule est généralement faible, quelques dizaines voire centaines de mΩ (voir figure II-1.3.2-3). L'utilisation de la technique à 4 électrodes semble donc la plus à même de réaliser une mesure fiable de l'impédance de la PàC. Toutefois, l'insertion d'une l'électrode de référence à l'intérieur d'une membrane de quelques dizaines de μm est un exercice très compliqué d'un point de vue technologique [Li04]. A priori, la mesure de l'impédance sur une PàC ne peut être faite qu'en prenant comme référence une électrode anodique.

La technique dite multi-électrodes n'est apparue que très récemment pour les applications PàC à tension modérée. Capables de mesurer l'impédance globale du générateur, ces systèmes d'acquisition offrent aussi la possibilité de mesurer l'impédance de chacune des cellules du générateur. Pour ce faire, on rajoute plusieurs électrodes afin de mesurer les potentiels présentant un intérêt.

B- Effets des câbles de mesure.

Dans la théorie, il est fréquent de négliger l'impact des câbles de mesure sur la précision du résultat. Toutefois, cette hypothèse n'est valable uniquement que si l'impédance des câbles est nettement inférieure à celle de la PàC, ou lorsque l'on utilise le montage à quatre électrodes. Pour remédier à ce problème et considérer cette hypothèse comme vraie dans tous les cas, on utilise en général des câbles avec une longueur et une résistance par mètre de fil la plus réduite possible.

C- Bruits électromagnétiques environnants.

Les bruits électromagnétiques émis par les nombreux dispositifs au voisinage de la PàC sont autant de causes possibles d'erreurs de mesure. L'utilisation de câbles blindés (actifs ou non), croisés et de longueur réduite limite les imprécisions sur la mesure de l'impédance. Une autre possibilité consiste à utiliser une cage de Faraday.

D- Impédance d'entrée de l'impédancemètre.

L'acquisition et le traitement des données (potentiels et courants) sont en règle générale assurés par un potentiostat ou un galvanostat. Il est important que le courant traversant la PàC ne soit pas dérivé dans le circuit qui mesure les potentiels afin d'éviter toute erreur de mesure tant sur les potentiels que sur le courant. Pour cette raison, les électrodes qui mesurent les potentiels sont couramment connectées au potentiostat par des entrées très haute impédance ($\sim 1 \text{ G}\Omega$) et de faible capacité (quelques pF).

E- Mesure flottante ou reliée à la terre ?

Dans la plupart des spectromètres d'impédance actuels, le choix entre la mesure flottante ou reliée à la terre est rendu possible par une simple modification logicielle ou matérielle. La technique consistant à relier le système d'acquisition à la terre est particulièrement contraignante, surtout lorsque les équipements présentent des potentiels de terre différents entre eux. Dans le cas où les potentiels de terre diffèrent, il est possible qu'une boucle de courant se crée, venant ainsi interférer et bruite fortement la mesure [Mcd05]. Pour éviter ce désagrément, l'utilisation d'une mesure flottante (terre virtuelle) est adéquate. La mesure flottante qui est une déconnexion physique par rapport à la terre s'applique au(x) système(s) d'acquisition(s) ou au système sous test. Cependant, dans la pratique et pour éviter tout danger, il est préférable de rendre flottant le potentiel de terre du ou des système(s) d'acquisition(s) et non l'inverse.

Cas d'une mesure reliée à la terre :

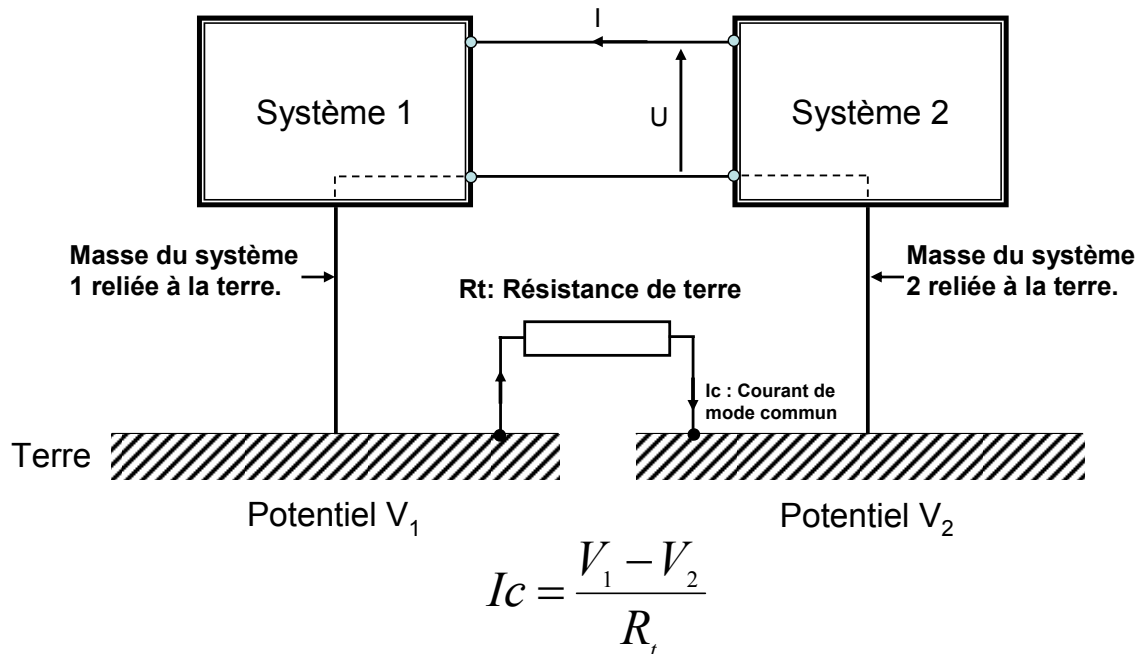


Figure II-1.3.2-2. Illustration des courants de mode commun pour une mesure reliée à la terre

Dans l'exemple de la figure II-1.3.2-2, nous voyons qu'un courant de mode commun peut naître si : les masses des deux systèmes sont reliées à la terre et avec des potentiels de terre différents. Dans le cas où V_1 est différent de V_2 , la valeur du courant de mode commun est fonction de la différence de potentiel entre les différentes terres et de la résistance de terre (quelques Ohms). Ce courant de mode commun influence notamment les références des circuits électroniques et la mesure.

Dans le cas où la masse d'un des deux systèmes est déconnectée de la terre (mesure flottante), il n'est plus possible qu'une boucle de courant se crée et vienne perturber les mesures.

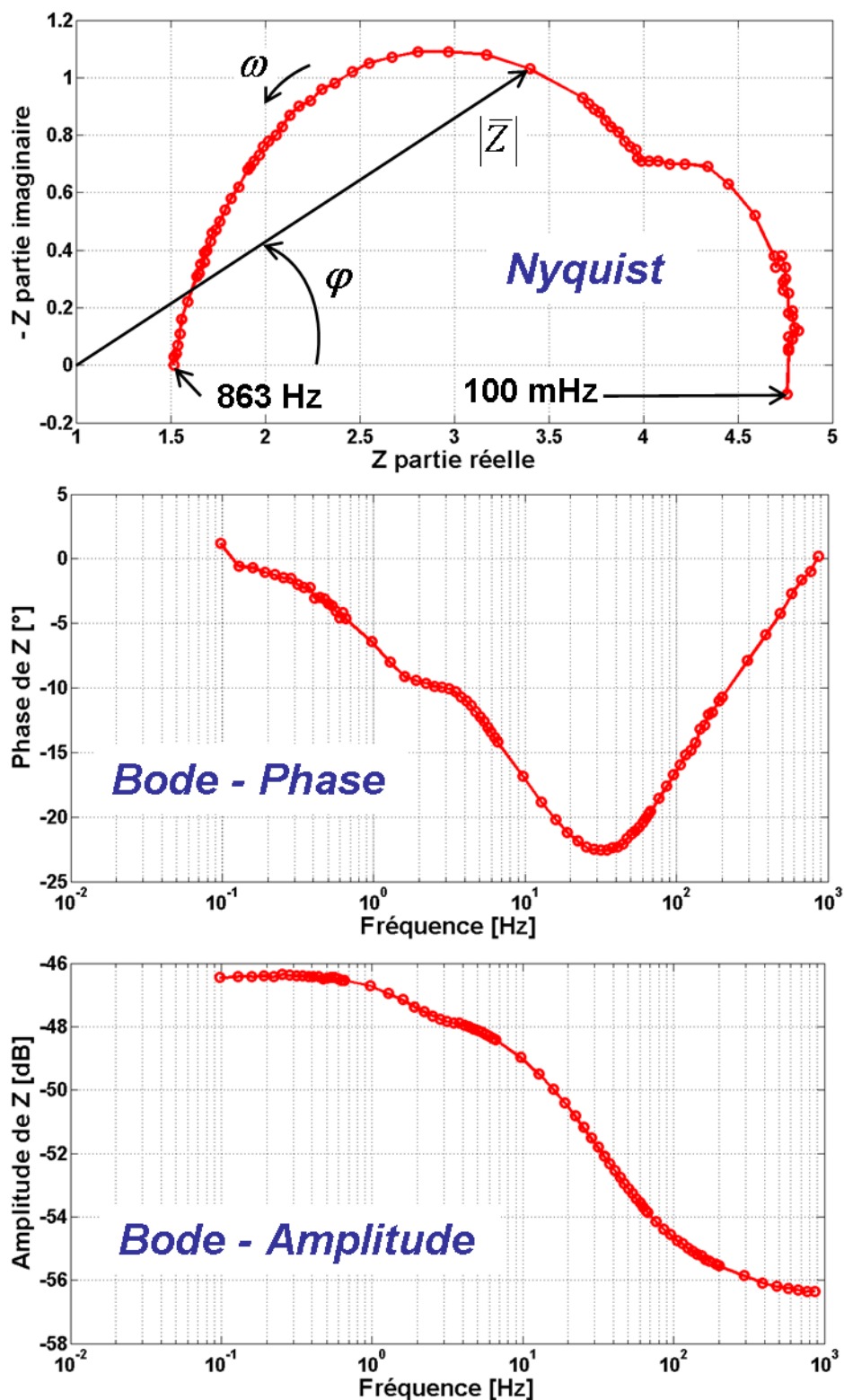


Figure II-1.3.2-3. Résultat d'une expérience par spectroscopie d'impédance dans le cas d'une mono-cellule (gamme de fréquence considérée : 863 Hz à 100 mHz).

1.4- Analogie par circuit électrique équivalent et traitement des données.

Comme il en a été fait mention dans le premier chapitre de la thèse, l'utilisation de la SIE est fortement liée à l'utilisation de circuits électriques équivalents pour modéliser et caractériser le comportement de la PàC. Idéalement, le Circuit Electrique Equivalent (CEE) doit représenter exactement le comportement mesuré par la SIE. Néanmoins dans la pratique, les inhomogénéités, les dispersions ainsi que le bruit dans les mesures ne permettent pas une correspondance exacte mais approchée de l'impédance mesurée. Le phénomène de diffusion ne peut pas être parfaitement représenté au travers d'impédances de CEE idéaux (résistance, condensateur et inductance). Pour ce faire, des éléments électriques non-intuitifs (élément à phase constante, impédance de Warburg...) permettent une meilleure modélisation de ces phénomènes. Toutefois, l'information physique relative à ces éléments diminue généralement quand il s'agit d'identifier expérimentalement les coefficients semi-empiriques ou empiriques des impédances.

A l'origine, les CEE ont été introduits par les travaux de Debye sur la relaxation diélectrique des matériaux soumis à un champ électrique [Deb29]. Depuis, plusieurs modèles équivalents ont été développés afin de modéliser une zone/ phénomène physique précis(e) ou bien la totalité du système. Le calage du modèle est généralement fait à partir d'un algorithme non linéaire des moindres carrés. Le temps de convergence dépend de la complexité du modèle et donc du nombre de paramètres.

1.4.1- Etat de l'art des éléments des circuits électriques équivalents utilisés dans l'application PàC.

A- Résistance.

La résistance est un élément dont l'impédance est indépendante de la pulsation électrique (ω). L'expression de l'impédance pour une résistance pure (R) s'écrit :

$$\bar{Z} = R \quad (\text{Equation II-1.4.1-1})$$

Sa représentation graphique dans le plan de Nyquist est un point fixe en abscisse de valeur R et ce quelle que soit la fréquence.

Dans le cadre de la PàC PEM, on retrouve essentiellement les circuits résistifs pour modéliser la résistance ionique de la membrane. En effet, la membrane peut être vue comme une « barrière » aux passages des ions H^+ (ou H_3O^+). La résistance de la membrane peut être définie comme ceci :

$$R_m = \frac{\rho \times l}{S} \quad (\text{Equation II-1.4.1-2})$$

Avec, ρ la résistivité de l'électrolyte, l l'épaisseur de la membrane et S la surface active de l'électrolyte. Toutefois, la résistivité de l'électrolyte varie fortement et non linéairement avec le niveau d'hydratation de la membrane. Une expression semi-empirique a été proposée par [Fra04]. Il ne faut pas forcément confondre la résistance de la membrane et la résistance interne du générateur PàC. La résistance interne est la somme des résistances de contact entre les différentes couches du système, de la résistance de la membrane et des résistances électriques des différentes plaques du système.

Le circuit résistif pur est aussi utilisé pour modéliser les phénomènes de transfert de charge à chacune des électrodes. Cette pseudo-résistance modélise la diffusion des protons dans l'interface membrane-couche catalytique. Sa valeur est généralement déterminée par la dérivée partielle du potentiel de l'électrode (∂E_E) par rapport au courant faradique de cette même électrode (∂J_E) :

$$R_{ct} = \frac{\partial E_E}{\partial J_E} \quad (\text{Equation II-1.4.1-3})$$

Enfin, le terme de résistance est aussi utilisé pour caractériser l'ensemble des pertes de type résistif. Couramment appelée résistance de polarisation, elle est indicatrice des performances globales de la PàC. Cette résistance se détermine comme la somme des résistances en série du modèle.

B- Condensateur.

L'impédance d'un condensateur pur a pour expression :

$$\bar{Z}(\omega) = \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{Equation II-1.4.1-4})$$

Sa représentation graphique dans un plan de Nyquist est un segment vertical coupant l'axe des abscisses à zéro en haute fréquence et tendant vers $-\infty$ pour les basses fréquences.

Dans la modélisation de PàC, le condensateur est utilisé pour définir la capacité de double couche. La capacité de double couche se définit par une accumulation de charges négatives et positives de part et d'autre de chaque interface électrode-électrolyte.

Le condensateur est aussi utilisé pour représenter la capacité géométrique, qui se définit comme la capacité entre les deux électrodes (anode et cathode).

C- Inductance.

L'équation II-1.4.1-5 montre l'expression de l'impédance pour une inductance pure :

$$\bar{Z}(\omega) = jL\omega \quad (\text{Equation II-1.4.1-5})$$

Le comportement fréquentiel d'une inductance dans le plan de Nyquist se traduit par un segment vertical coupant l'axe des réels à une valeur nulle aux basses fréquences et tendant vers $+\infty$ à haute fréquence.

Des comportements inductifs peuvent être observés à très hautes fréquences et à très basses fréquences. Le comportement inductif à haute fréquence est généralement imputé aux câblages électriques entre la charge et la PàC. Tandis que le comportement inductif à basses fréquences est attribué à la formation de peroxyde d'hydrogène du côté cathodique [Jes09].

D- Élément à phase constante.

La combinaison de résistances, condensateurs et inductances est parfois insuffisante pour décrire correctement l'impédance mesurée expérimentalement. Afin de représenter certains phénomènes physico-chimiques expérimentaux, il est fréquent d'utiliser un élément distribué à phase constante. En général, on utilise l'élément à phase constante pour décrire le phénomène de double couche sur une électrode poreuse et/ ou rugueuse [Yua07]. L'équation gouvernant le principe de l'élément à phase constante est donnée par la relation suivante :

$$\bar{Z} = \frac{1}{T_{CPE}(j\omega)^n} \quad (\text{Equation II-1.4.1-6})$$

Si la signification physique de T_{CPE} et de n est assez rarement mis en exergue, l'intérêt de ce circuit consiste à pouvoir reproduire des comportements impossibles à représenter avec les éléments classiques. Ainsi, lorsque $n = 0.5$, l'impédance dans le plan de Nyquist se traduit par un segment partant de l'origine du plan et formant un angle de 45° avec l'axe des réels. Dans leurs travaux [Fre01], Freire et al ont constaté que ce comportement singulier n'était pas dû à la réaction de réduction de l'air ou à un problème de transport de matière jusqu'aux sites catalytiques. Ce comportement caractéristique a été attribué à l'utilisation d'électrode poreuse et au transport des protons à travers la membrane [Yua07] ou couche catalytique [Kim09].

E- Warburg finie.

L'impédance de Warburg de dimension finie a été introduite afin de prendre en compte les phénomènes de diffusion de matière des plaques bipolaires jusqu'aux électrodes (dans les GDL). L'impédance de Warburg est basée sur la solution en une dimension de la seconde loi de Fick. Elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$Z = \frac{R_w \times \tanh[(j \times T_w \times \omega)^{P_w}]}{(j \times T_w \times \omega)^{P_w}} \quad (\text{Equation II-1.4.1-7})$$

Elle peut aussi être modélisée par une ligne de transmission de circuits RC en parallèle [Gar03] et / ou approximée par des impédances à fractions non entières [Usm06].

Le comportement fréquentiel d'une Warburg de dimension finie dans le plan de Nyquist est représenté en figure II-1.4.1-1.

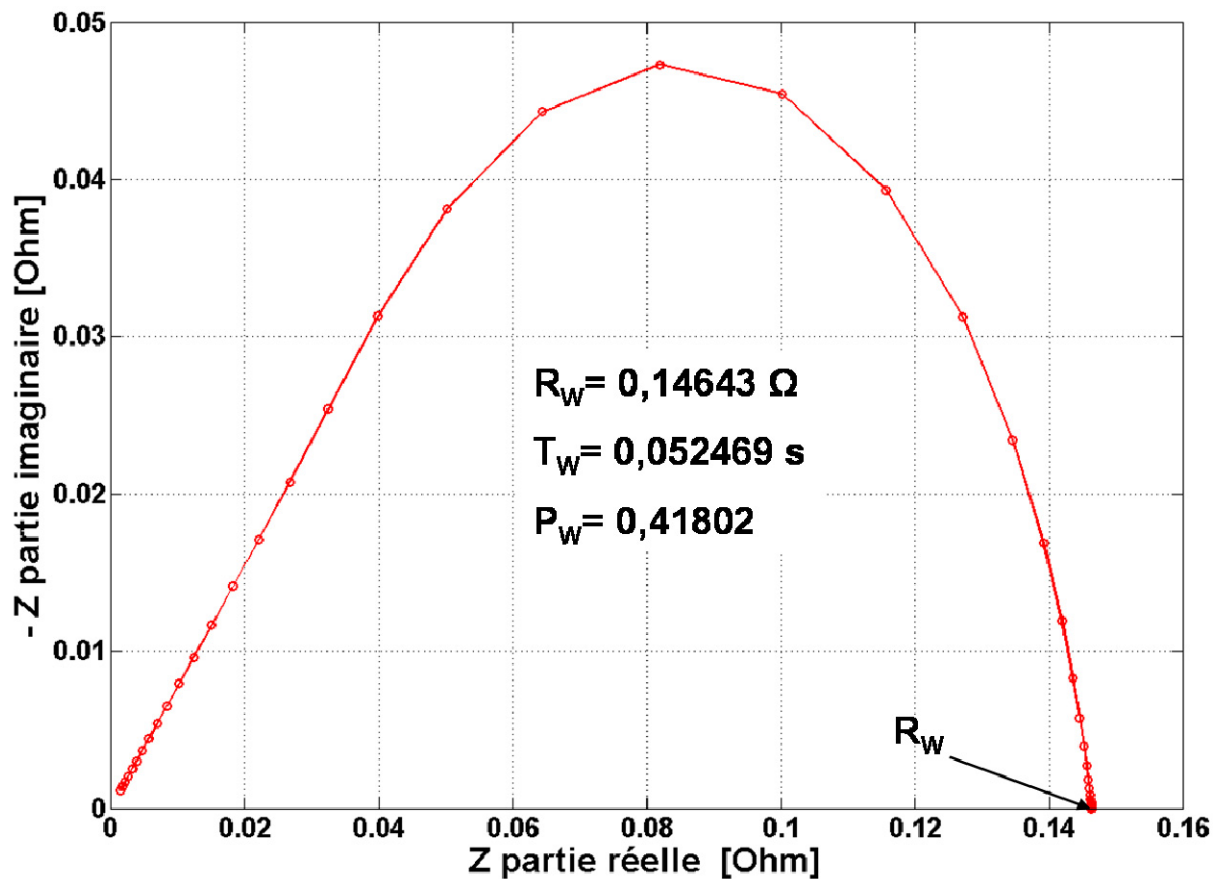


Figure II-1.4.1-1. Simulation d'une impédance d'une Warburg de dimension finie (gamme de fréquence considérée : 1 mHz à 100 kHz).

1.4.2- Ambiguïté des circuits électriques équivalents.

L'utilisation des circuits électriques équivalents reste toutefois problématique. En effet, l'inconvénient majeur de cette technique est qu'il n'est pas possible de faire correspondre un seul circuit équivalent pour un spectre d'impédance donné (non-unicité de la solution). De ce fait, la possibilité d'avoir plusieurs CEE pour la même forme de spectre d'impédance amène à poser la question de la signification physique des paramètres du modèle. La figure II-1.4.2-1 montre ainsi deux circuits équivalents ayant la même signature spectrale.

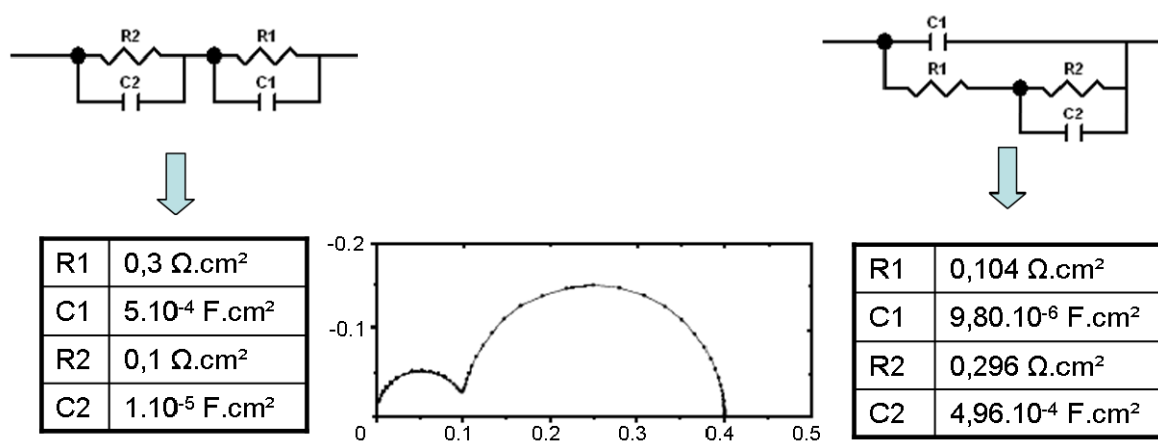


Figure II-1.4.2-1. Deux circuits électriques équivalents reproduisant la même signature spectrale.

2- Développement d'un spectromètre d'impédance « haute tension ».

2.1- Cahier des charges.

La SIE est une puissante technique de mesure électrochimique permettant la visualisation de nombreux phénomènes physico-chimiques. Néanmoins, jusqu'à très récemment, cette technique était fortement limitée pour l'étude de générateur PàC à forte tension. L'analyse électrochimique par SIE visait l'étude de cellules élémentaires ou de petits empilements de cellules (≤ 6). Depuis, les besoins d'un système d'acquisition répondant aux besoins de caractérisation d'un système de puissance plus importante ont été exprimés. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse et pour répondre à ce besoin grandissant, nous avons développé un système d'acquisition permettant de réaliser des expérimentations par SIE sur des systèmes PàC les plus représentatifs possible d'une application véhicule ou stationnaire.

Pour répondre aux contraintes d'un système PàC à forte tension, nous avons dans un premier temps énuméré ces contraintes sous la forme d'un cahier des charges :

- 1) La plage de fréquence du système d'acquisition devra être comprise entre ~ 10 kHz et ~ 10 mHz. La plupart, voire la totalité, des spectres d'impédance relevés pour une PàC de type PEMFC, sont mesurés pour cette même plage de fréquence [Zha09],[Spri96].
- 2) La partie continue de la densité de courant demandée à la PàC devra être réglable entre 0 A/cm² et 1,5 A/cm². Avec la technologie actuelle et une alimentation en gaz H₂/air, les meilleurs générateurs multi-cellules atteignent une densité de courant limite de 1,5 A/cm².
- 3) La partie alternative de la densité du courant demandée à la PàC devra être réglable entre quelques mA/cm² à plusieurs centaines de mA/cm².
- 4) Le système d'acquisition devra être capable de mesurer des tensions supérieures à 20 V (générateur 20 cellules, cf. projet DIAPASON).
- 5) Le spectromètre d'impédance devra accepter des tensions de mode commun supérieures à 100 V pour permettre la mesure de tension sur cellule unitaire au sein du générateur.
- 6) Le système d'acquisition devra réaliser l'acquisition des signaux en mode flottant pour éviter toute interférence avec les autres systèmes environnants (PàC et banc de mesure).
- 7) Le nombre de points de mesure ainsi que le nombre de périodes à mesurer devront être réglables.
- 8) L'échantillonnage des signaux (courants et tensions) devra être suffisant pour que la distorsion harmonique puisse être considérée comme nulle. Cependant, il faudra veiller à ne pas sur-échantillonner le système dans le but de limiter la quantité de données superflues.
- 9) Le système d'acquisition devra se prémunir du bruit électromagnétique et autres interférences.
- 10) La connectique entre l'impédancemètre et la PàC devra être de longueur minimale et posséder la plus petite impédance possible.
- 11) Le système d'acquisition sera basé sur la spectroscopie d'impédance électrochimique linéaire à fréquence unique.
- 12) La mise en forme des données en vue de l'affichage et du stockage sera réalisée en parallèle du processus d'acquisition.

- 13) L'utilisation de la partie logicielle du système d'acquisition devra se faire de manière intuitive et être suffisamment souple pour être intégrée sur différents bancs de mesure.
- 14) La conception du système de mesure devra permettre des mesures fiables et répétables.
- 15) L'acquisition simultanée de plusieurs spectres d'impédance serait un atout supplémentaire.
- 16) La précision du système d'acquisition devra être comparable avec les stations électrochimiques disponibles dans le commerce.
- 17) Le spectromètre d'impédance devra en outre être facilement évolutif tant au niveau matériel que logiciel.
- 18) Le coût de développement matériel devra être réduit au possible et surtout inférieur aux systèmes traditionnels commercialisés.

D'après le cahier des charges énuméré ci-dessus, il nous a paru intéressant de développer le nouveau spectromètre d'impédance sur la base d'un châssis déporté de type PXI de chez National Instruments. Ce type de matériel est tout d'abord couramment utilisé dans l'industrie. De plus, le PXI est une plate-forme ouverte pour le test, la mesure et le contrôle sur PC. Il offre en outre la bande passante la plus large et la latence la plus faible.

Nous utiliserons aussi le langage Labview développé par National Instruments. Basé sur le langage G, Labview est un langage graphique intuitif qui affiche le code sous forme d'organigrammes de manière à le développer, le comprendre et le maintenir facilement. Labview présente aussi l'avantage d'être plus rapide à programmer qu'un logiciel fonctionnant en ligne de code.

2.2- Choix des composants.

2.2.1- Structure.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de choisir une topologie. Cette structure devant répondre au cahier des charges évoqué dans la partie 2.1 de ce chapitre. Nous avons basé notre choix sur l'utilisation d'une charge électronique dynamique pilotable pour imposer le courant continu ainsi que le signal alternatif nécessaire à la SIE. Le choix d'utiliser une Charge Electronique Dynamique (CED) ainsi qu'un châssis déporté et contrôlé par un ordinateur distant nous a conduits à adopter la structure du spectromètre d'impédance suivante :

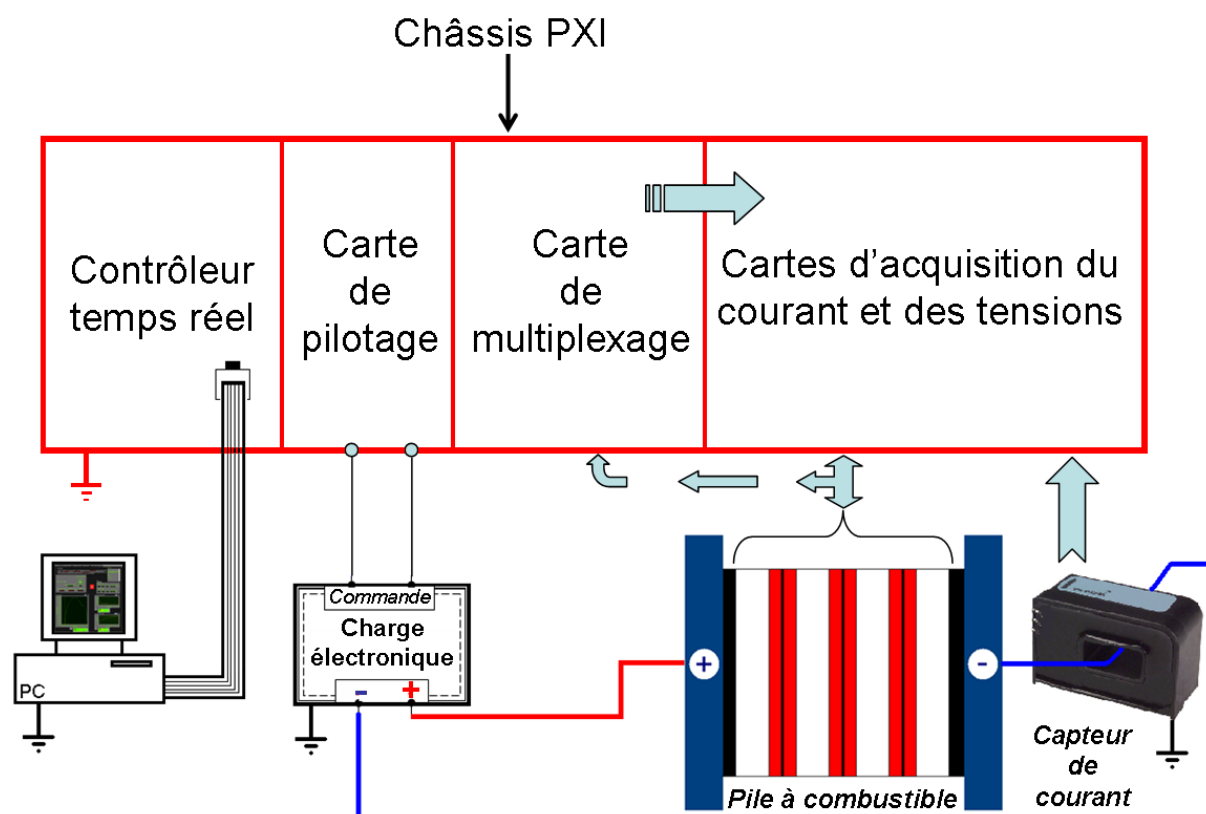


Figure II-2.2.1-1. Structure de spectromètre d'impédance choisie.

2.2.2- Châssis.

Le châssis PXI constitue la base de tout système d'acquisition National Instruments. Son rôle est d'alimenter électriquement l'ensemble des cartes qui lui sont enfichées mais aussi de les relier pour transférer les informations. Pour le développement du spectromètre d'impédance, nous avons repris un châssis existant au laboratoire, un PXI-1000B. Le PXI-1000B comporte huit emplacements dont sept cartes fille et une carte contrôleur. Ce châssis inclut aussi deux bus de synchronisation à 10 MHz et un bus de données entre les modules.

2.2.3- Contrôleur temps réel.

Le contrôleur (temps réel ou non) est aussi un élément indispensable à tout système d'acquisition basé sur la technologie PXI. Le contrôleur est en fait un micro ordinateur comprenant un processeur, un disque dur, de la mémoire vive, une carte mère et divers ports entrée/ sortie (clavier, souris, écran, usb, réseau...). Son rôle est d'assurer et de veiller au bon déroulement du programme, d'assurer la communication entre les différentes cartes et d'effectuer des calculs intermédiaires. Il permet aussi de relier le système d'acquisition à un ordinateur distant de supervision. Comme pour le châssis, nous avons utilisé du matériel existant au laboratoire, un NI PXI-8187. Ce contrôleur comprend un processeur pentium 4 M 2,5 GHz, 1 GB de mémoire vive et une carte réseau 100 Mbit full duplex pour le transfert de données entre le PXI et le PC distant. La puissance de calcul délivrée par ce contrôleur est

suffisante pour notre application. Une consommation de 80% des ressources du processeur a été expérimentalement observée pour les besoins de notre application.

2.2.4- Charge électronique dynamique.

Le laboratoire étant équipé de CED pour ses applications, nous avons repris ces CED pour imposer le courant continu et l'onde alternative sinusoïdale. L'ensemble des CED provient du même constructeur : TDI Dynaload. Elles ont des performances électriques similaires mais se distinguent par leurs puissances électriques maximales. La génération de signal sinusoïdal à forte fréquence est une caractéristique primordiale pour une CED. Le temps de réponse de la CED ainsi que la nature du composant à tester (capacitive dans le cas de la PàC) influencent la limite supérieure en fréquence. Sur les CED équipant le laboratoire; un temps de réponse minimal de 10 μ s (théorique) est obtenu lorsque le courant passe de la valeur nulle à la valeur maximale supportée par la CED. On en déduit une fréquence maximale théorique de 100 kHz. Néanmoins, dans la pratique, il n'est pas possible en raison de la nature de la PàC et du câblage électrique entre la PàC et la CED (longueur, section) d'obtenir une fréquence si élevée. D'après des résultats expérimentaux, une fréquence maximale de 7 à 10 kHz environ peut être atteinte si l'on porte une attention toute particulière au câblage électrique, ainsi qu'à l'amplitude du courant alternatif. Concernant la limite basse de la fréquence, la charge n'impose pas de limite contraignante pour notre application. La génération de l'onde continue superposée par l'onde alternative est assurée par une électronique de commande pilotable en 0-10V.

2.2.5- Carte de pilotage.

Dans le but de contrôler la CED en lui imposant un signal analogique prédéfini par l'utilisateur, nous avons utilisé un générateur de fonctions. Notre choix s'est porté sur un générateur de fonctions arbitraires de modèle PXI-5406. Le PXI-5406 est un générateur d'onde numérique incluant en sortie un convertisseur numérique-analogique 16 bits sur une plage 5,64 mV_{crête à crête} à 10 V_{crête à crête}. Avec ce convertisseur, le PXI-5406 possède une excellente précision en amplitude ($\pm 1\%$ de l'amplitude souhaitée ± 1 mV). La précision sur la partie continue du signal (offset) est aussi très bonne ($\pm 0.5\%$ de l'offset ± 2 mV $\pm 0.5\%$ de l'amplitude souhaitée). Pour éliminer le phénomène de « marche d'escalier » dû au convertisseur numérique-analogique, deux filtres, le premier numérique et le second analogique, permettent d'améliorer la forme de la courbe en interpolant la tension entre deux valeurs numériques converties. Le PXI-5406 génère plusieurs types de signaux dont le sinusoïdal mais aussi carré, triangle, bruit et fonction arbitraire. La carte est capable de produire un signal sinusoïdal sur une gamme de fréquence étendue entre 0 Hz et 40 MHz avec une résolution accrue de 0,355 μ Hz. La bande passante de la carte de pilotage est excellente pour la plage de fréquence qui nous intéresse dans le cadre de la SIE ($\pm 0,4$ dB à 50 kHz). Le taux de distorsion qui reflète la qualité des signaux est inférieur à -58 dBc sur une plage de fréquence allant de 0 à 1 MHz. La phase initiale de la courbe à générer se régle entre -180° et

+180°. Enfin, la carte de génération possède un déclencheur externe fonctionnant à 100 MHz permettant de synchroniser plusieurs modules.

2.2.6- Capteur de courant et conditionnement de la mesure.

Afin de mesurer le courant réellement demandé à la PàC, un capteur de courant a été placé au plus près du générateur. Si son but est évidemment de mesurer un courant électrique, le choix de la technologie employée pour mesurer un signal de type continu oscillant périodiquement et rapidement est plus complexe. Il faut aussi garder à l'esprit que l'impédance de tout système se définit par l'angle de déphasage ou le retard entre l'onde incidente (le courant dans notre cas) et l'onde résultante (la tension). De ce fait, si le capteur de courant possède un temps de réponse extrêmement lent, l'impédance qui découlera de cette mesure sera erronée à basse fréquence et complètement faussée à haute fréquence. C'est pour ces deux raisons que notre choix s'est basé sur la technologie Fluxgate à boucle fermée. La technologie Fluxgate utilise plusieurs couches ferromagnétiques et se base sur la mesure de la magnétorésistance. Ces nouveaux capteurs ont spécialement été conçus pour répondre aux applications nécessitant de grandes précisions et de la rapidité. Par rapport aux capteurs à effet Hall, les capteurs basés sur la technologie Fluxgate permettent de réduire la dérive thermique entre 7 à 30 ppm/°C selon les modèles, d'obtenir un temps de réponse extrêmement faible et généralement inférieur à 0,3 μ s, une linéarité et une précision accrue inférieure à 0,05%. Nous avons choisi un capteur de la société LEM, un ITB-300S capable de mesurer un courant maximal de 450 A. L'ITB-300S possède une plage de fréquence allant de 0 Hz à 100 kHz environ. De plus, il présente une excellente linéarité entre le circuit de mesure primaire (circuit où le courant issu de la PàC est mesuré) et le circuit secondaire (image du courant primaire) inférieure à 0,001%. La précision globale du capteur est inférieure à 0,05%. Concernant le temps de réponse, LEM indique une valeur inférieure à la micro-seconde pour une variation de courant supérieure à 100 A/ μ s. En pratique, nous avons mesuré un temps de réponse oscillant entre 100 et 800 ns suivant la fréquence et l'amplitude de l'onde alternative. Pour minimiser le temps de réponse, le capteur ITB-300S ne conditionne pas la mesure en sortie du capteur de courant. De ce fait, le signal disponible en sortie du capteur est un courant identique au courant primaire. Toutefois, l'amplitude du courant primaire est divisée par un rapport de transformation constant (2000 dans le cas de l'ITB-300S).

Le conditionnement du circuit secondaire (transformation) est assuré par deux résistances bobinées de précision mises en parallèle. Leurs valeurs sont de 10 Ω pour une puissance de 250 mW et elles possèdent une précision de $\pm 0,4\%$. Leurs faibles coefficients de dérive thermique inférieur à ± 5 ppm/°C fait que l'on considère les résistances comme constantes.

2.2.7- Cartes d'acquisition.

Les signaux analogiques renvoyés par le capteur de courant ainsi que les réponses en tensions de la PàC doivent être dans un premier temps numérisés pour ensuite pouvoir en extraire les informations nécessaires à la détermination de l'impédance de la PàC. Le choix des cartes d'acquisition se base sur le critère de la précision de la mesure. Le multimètre numérique PXI 4071 est un module permettant des mesures précises. Il comprend 5 gammes de mesure (100 mV, 1 V, 10 V, 100 V, 1000V) et inclut un convertisseur analogique-numérique de 23 bits, permettant une résolution de 100 μ V sur la gamme 1000 V ou 100 nV sur le calibre 1 V de l'appareil. La bande passante du PXI-4071 est comprise entre 0 et 300 kHz et sa résistance d'entrée haute impédance est bornée entre 10 M Ω et 10 G Ω suivant le calibre utilisé. La fréquence d'échantillonnage est ajustable entre 16 E/s et 1,8 ME/s. Cependant, la précision de la carte PXI-4071 est directement liée à la fréquence d'échantillonnage (voir figure II-2.2.7-1). Afin d'augmenter la précision, il faudra réduire autant que possible la fréquence d'échantillonnage suivant la fréquence mesurée. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que réduire la fréquence d'échantillonnage augmente le taux de distorsion harmonique des signaux prélevés. Il faudra donc trouver un compromis. Le besoin de mesure synchrone pour déterminer avec la plus grande précision l'impédance de la PàC nécessite une parfaite synchronisation entre les modules d'acquisition du courant et des tensions. Pour ce faire, chacune des cartes PXI-4071 embarque une horloge interne cadencée à 28,8 MHz. De ce fait, la désynchronisation maximale que l'on peut obtenir entre deux cartes PXI-4071 est égale à l'inverse de la fréquence de l'horloge interne, soit 35 ns. Cette désynchronisation représente une erreur sur la détermination de la phase inférieure à 0,15° pour une fréquence de 10 kHz. La quantité de mémoire disponible sur chaque carte d'acquisition permet un enregistrement continu des données pendant 149 s (pour chaque fréquence à mesurer). Cette contrainte fixe la fréquence minimale qui peut être relevée à 6,7 mHz (en considérant 25 points par période). Le PXI-4071 permet de mesurer des tensions allant jusqu'à 1000 V en crête ou 700 V rms avec une tension d'isolation du mode commun de 500 V. Dans le spectromètre d'impédance que nous avons développé, trois multimètres numériques ont été mis en œuvre. Le premier est utilisé pour mesurer le courant traversant la PàC, le second pour relever en permanence la tension aux extrémités du générateur, enfin le troisième est dédié à la mesure des tensions cellules (unitaires ou non) au sein du générateur. La justification du choix de cette stratégie de mesure sera évoquée dans la partie 2.2.8 et dans la partie 2.4.

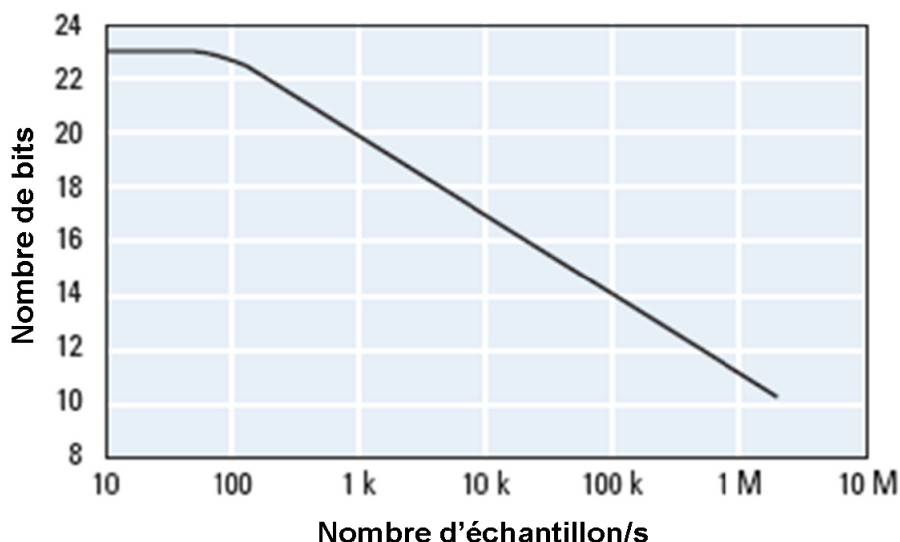


Figure II-2.2.7-1. Caractéristique de la précision du convertisseur analogique-numérique en fonction de la fréquence d'échantillonnage.

2.2.8- Cartes de multiplexage et interfaçage avec la PàC.

La carte d'acquisition des tensions cellules nécessite une connexion physique avec chacune des cellules qui constituent le générateur électrique. La solution la plus simple serait de déplacer manuellement la connectique entre la carte d'acquisition et la PàC. Toutefois, cette technique est fastidieuse et induit rapidement des erreurs de manipulation. Une autre solution envisageable est de multiplexer les tensions cellules par une carte dédiée qui serait contrôlable par la partie logicielle du système d'acquisition. Dans cette optique, nous avons opté pour une carte de multiplexage PXI-2527. Cette carte de multiplexage a une capacité de commutation allant jusqu'à 300 V. En outre, en utilisant la topologie « 1-wire dual 32×1 multiplexer » et un câblage spécifique entre la PàC et la carte de multiplexage (voir Figure II-2.2.8-1), il est possible de mesurer jusqu'à 32 potentiels d'électrode par carte de multiplexage. La transmission des tensions cellules est assurée par une connexion électrique physique externe au châssis PXI. La connectique entre la PàC et la carte de multiplexage est réalisée par un câble électrique multifilaire connecté à un connecteur de type SUB-D.

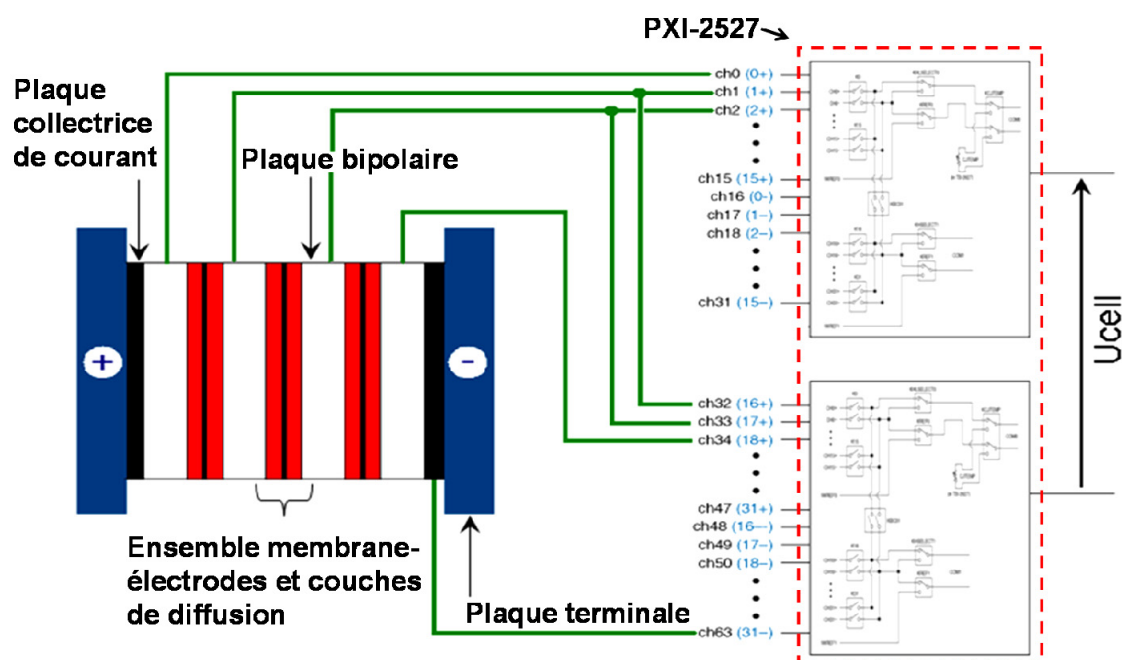


Figure II-2.2.8-1. Méthode retenue pour le multiplexage des tensions cellules d'un générateur PàC.

2.3- Programmation logicielle.

2.3.1- Architecture.

Une grande partie du développement du spectromètre d'impédance a consisté à mettre au point un programme fiable, performant et répondant à nos besoins. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec Labview Real-Time pour réaliser l'acquisition des données et Labview pour réaliser le traitement de l'information. Pour ce faire, nous avons utilisé deux structures physiques bien différentes (voir figure II-2.3.1-1).

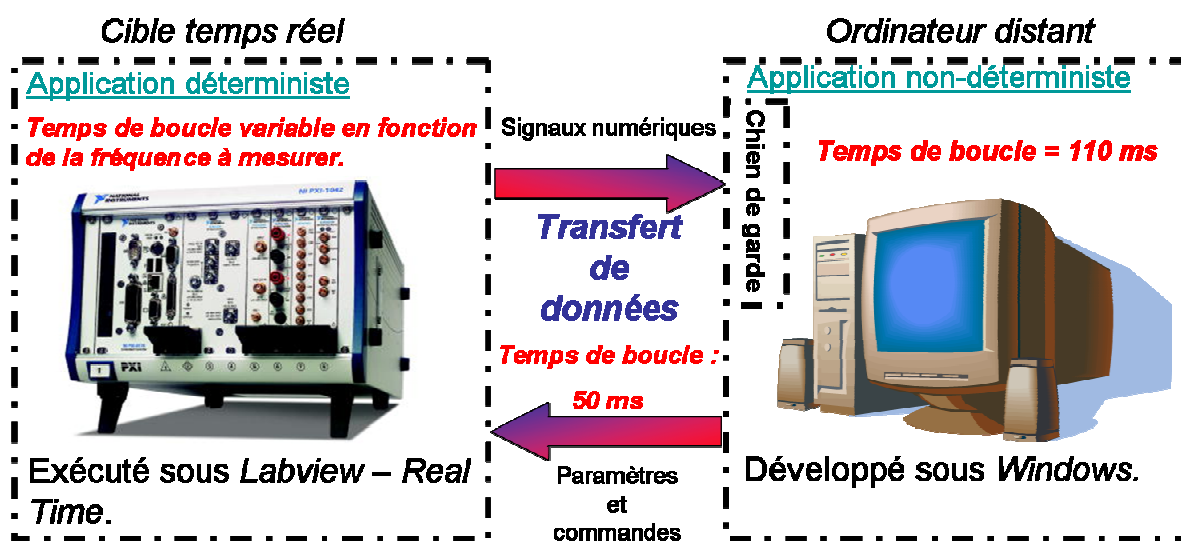


Figure II-2.3.1-1. Architecture globale du système de mesure.

Un ordinateur classique fonctionnant sous l'environnement Windows et utilisant le langage de programmation Labview s'occupe du traitement des données (calculs bénins, affichage et stockage) précédemment mesurées par le châssis PXI déporté (cible temps réel). Il supervise aussi l'opération d'acquisition en envoyant des ordres ainsi que des paramètres de mesures. Bien que possédant un temps de boucle prédéfini et fixe, l'utilisation de Windows comme système d'exploitation ne permet pas au code Labview de s'exécuter avec le temps d'horloge du processeur. En effet, sous l'environnement Windows, le programme Labview peut être vu comme un logiciel supplémentaire s'effectuant en parallèle d'autres processus ou programmes. De ce fait, l'action d'un programme (déplacement de la souris par exemple) peut influencer sur l'ordre d'exécution de Labview suivant son besoin en ressources et son degré de priorité. Il est donc fréquent surtout lors d'un fonctionnement en multitâches (opération simultanée de plusieurs programmes) que le temps de boucle précédemment défini ne soit pas respecté ; on parle alors d'application non-déterministe. Le non-déterminisme est particulièrement contraignant lorsque plusieurs systèmes fonctionnant à des cadences différentes et en parallèle s'échangent des données. Il conduit en général à un fonctionnement désynchronisé entre les différents systèmes rendant alors dangereux l'échange de données (pertes des données, dysfonctionnement du programme...). Pour se prémunir de ce problème, un chien de garde logiciel, ou Watchdog en anglais, est utilisé. Son rôle consiste à rétablir le synchronisme entre la mesure et son traitement.

La seconde structure appelée couramment cible est utilisée pour réaliser l'acquisition des données. Dans notre cas, nous avons choisi de faire fonctionner cette cible en temps-réel. Pourquoi ? Parce que contrairement à l'environnement Windows, l'utilisation du système d'exploitation Labview Real-Time (LR-T) permet de s'assurer d'un fonctionnement en temps réel puisque seul le code Labview y est exécuté. De plus, la programmation sous LR-T permet de gérer les tâches en tenant compte de leur priorité grâce à la technologie multitâches. Le multitâches est la capacité du système d'exploitation à basculer entre différentes tâches ; il permet d'individualiser des opérations spécifiques à l'intérieur d'une même application en autorisant leurs exécutions en parallèle suivant leur criticité. Le but étant d'optimiser le temps du processus et d'avoir un système plus fiable avec une gestion des niveaux de priorité. Le rôle de la cible temps réel est d'exécuter les ordres envoyés par l'ordinateur distant (démarrage de l'acquisition à la fréquence X) puis de retransmettre les résultats (signaux analogiques sous formes numériques) à travers un protocole de communication (dans notre cas du type TCP/ IP) et grâce à un port précis.

2.3.2- Déroulement du programme.

L'architecture définie et les rôles distribués, il faut maintenant déployer un programme performant, fiable et intuitif. L'ordinateur accueillera l'interface de pilotage ainsi que la base de téléchargement pour le programme temps réel sur la cible. Toutefois, les commandes des organes assurant la régulation du système PàC (température, débits, pressions, hygrométries...) ne sont pas assurées par notre système. Cette tâche est confiée à un système

PXI spécifique dont le seul but est de maintenir la stationnarité du système. Néanmoins, les besoins de la SIE nécessitent de contrôler la valeur du courant électrique avec notre système.

Le déroulement du programme complet du spectromètre d'impédance est représenté par l'organigramme suivant :

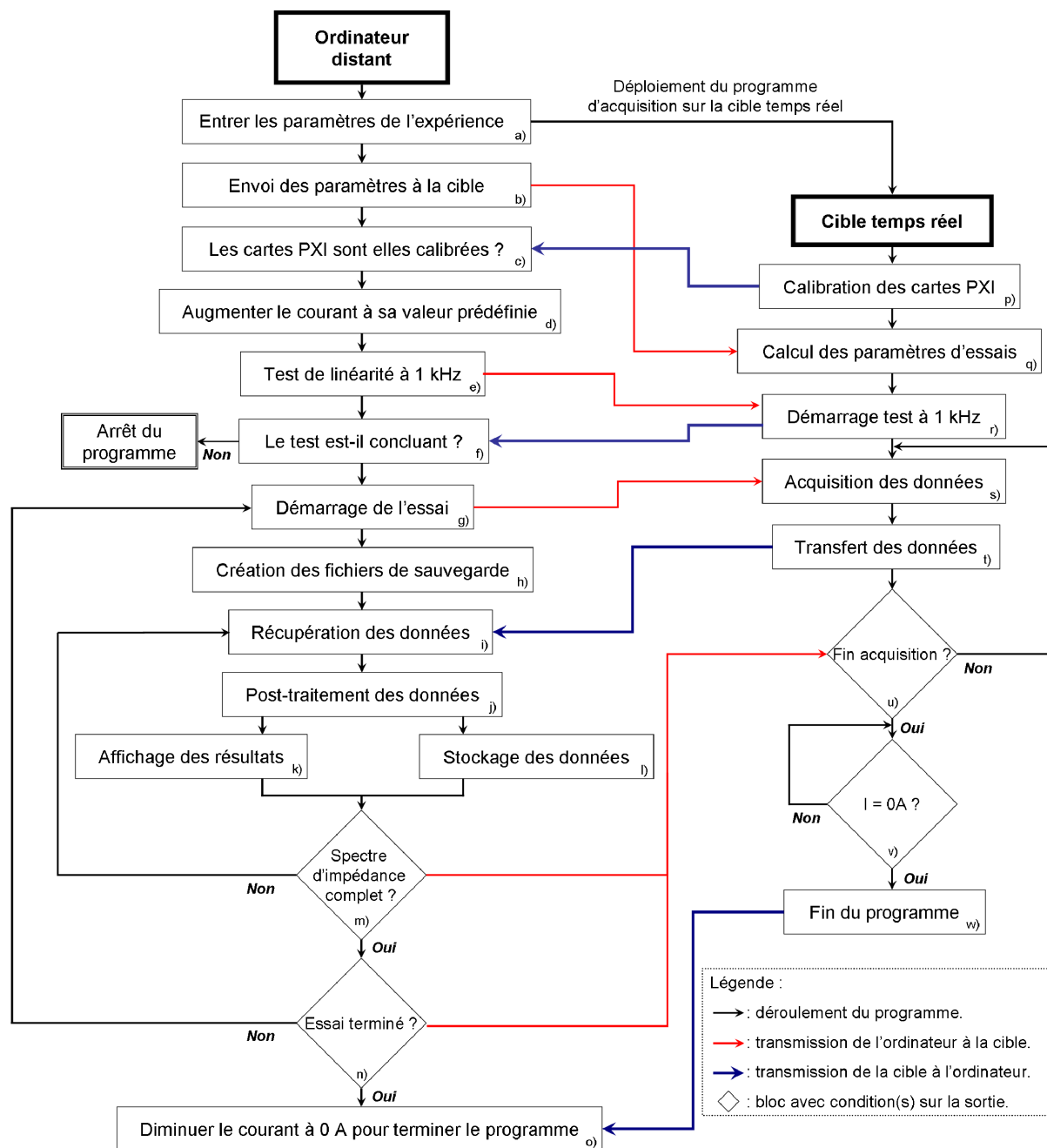


Figure II-2.3.2-1. Organigramme de fonctionnement du système d'acquisition

La première partie du programme consiste à indiquer les paramètres relatifs à la PàC, de la CED et des paramètres de fonctionnement de la SIE. Ces paramètres sont résumés dans le tableau II-2.3.2-1.

| Paramètre | Signification | Valeur |
|--|---|---|
| Nombre de cellules | Nombre de cellules du générateur PàC | Entre 1 et 31 |
| Cal. charge | Calibre du courant utilisé par la CED | Entre 1 A et 450 A |
| Courant d'excitation Pk-Pk | Amplitude de l'onde alternative | $6,8.10^{-3} \times \text{Cal. Charge} < I_{\sim} \leq 450 \text{ A}$ |
| | | $I_{\sim} + I < 450 \text{ A}$ |
| Courant de polarisation | Amplitude de l'onde continue | $\frac{I_{\sim}}{2} < I \leq 450 \text{ A}$ |
| | | $I + I_{\sim} < 450 \text{ A}$ |
| Fréquence de départ | 1 ^{ère} fréquence à mesurer | Entre 0,01 Hz et 6200 Hz |
| Fréquence finale | Dernière fréquence à mesurer | Entre 0,01 Hz et 6200 Hz |
| Fréquence de coupure | Sépare les HF des BF | Entre 0,01 Hz et 6200 Hz |
| Nombre de points par décade en HF | Le nombre de fréquences à tester par décade en HF | Entre 1 et 100 |
| Nombre de points par décade en BF | Le nombre de fréquences à tester par décade en HF | Entre 1 et 100 |
| Nombre de périodes de validation en HF | Nombre de périodes à mesurer dans le domaine HF | $8,89 \mu s < \frac{n}{\text{Freq.}} < 149 \text{ s}$ |
| | | $n \in \mathbb{N}$ |
| Nombre de périodes de validation en BF | Nombre de périodes à mesurer dans le domaine BF | $8,89 \mu s < \frac{n}{\text{Freq.}} < 149 \text{ s}$ |
| | | $n \in \mathbb{N}$ |
| Mode | Choix du mode de balayage des cellules | <ul style="list-style-type: none"> - Manuel : l'utilisateur choisit les voies à scanner. - Automatique croissant : toutes les cellules sont balayées dans un ordre croissant (cell 1, cell 2...) - Automatique décroissant : toutes les cellules sont balayées dans un ordre décroissant (cell x, cell x-1...) |
| | | Option : Possibilité de répéter la séquence de mesure à l'infini. |
| Chemin de sauvegarde | Emplacement de sauvegarde des données | d:/xxxxx.dat |

Tableau II-2.3.2-1. Liste des paramètres réglables que l'utilisateur doit renseigner.

Dès lors que les paramètres sont renseignés, la cible temps réel peut être démarrée et la phase de calibration des cartes d'acquisition et de pilotage peut être entamée. Cette étape est primordiale pour la qualité des résultats; elle consiste à supprimer (limiter) le bruit électromagnétique ou offset présent à l'entrée des cartes. Pour la calibration de la carte de génération, nous avons eu recours à la procédure décrite par National Instruments. A l'inverse, pour la calibration des cartes d'acquisition, nous avons utilisé un procédé permettant d'annuler le bruit présent aux bornes des cartes multimètres tout en tenant compte de la connectique de mesure entre la PàC et le châssis PXI.

La calibration des cartes achevée, la PàC peut être démarrée électriquement. Si le courant reste totalement libre (dans la limite de la CED) et ajustable par l'utilisateur, pour démarrer l'expérimentation, le courant délivré par la PàC devra être égal au courant de polarisation précédemment défini.

Nous avons écrit dans les parties précédentes que la SIE classique utilisait la propriété de linéarité du générateur de la PàC pour déterminer son impédance électrochimique. Nous avons aussi indiqué que l'état de linéarité d'un système PàC était influencé par la valeur du courant de polarisation et surtout par l'amplitude du signal sinusoïdal. Dans le but de vérifier si nos conditions nous permettent d'obtenir un fonctionnement linéaire du générateur électrique, un test similaire à la SIE mais réalisé à une fréquence unique de 1 kHz est réalisé. Pour illustrer la linéarité ou non du système, une décomposition spectrale des 15 premiers harmoniques du courant délivré par la PàC et de la tension complète du générateur est réalisée. Si la réponse du système (généralement la tension) indique plusieurs multiples de la fréquence fondamentale du signal injecté, il est réaliste de croire que le comportement du système est non-linéaire. A l'inverse, l'absence d'harmonique dans la réponse de la PàC est révélatrice d'un comportement linéaire. Toutefois, à l'issue de ce test, l'utilisateur conserve le choix de continuer ou d'arrêter le test quel que soit son résultat.

La validation du test à 1 kHz conclut la procédure d'initialisation et de vérification du spectromètre d'impédance. Dès lors, il est possible de démarrer l'expérimentation par SIE. Pour ce faire, le PC distant crée dans un premier temps les fichiers de sauvegarde nécessaires aux données qui seront émises par la cible temps réel, puis envoie l'ordre de démarrer l'expérimentation.

L'ordre chronologique des voies ou cellules à tester a été défini dans le paramètre « mode » du tableau II-2.3.2-1. Il est à noter que trois procédures sont disponibles dans « mode ». Un mode manuel dans lequel l'utilisateur devra indiquer l'ordre et les cellules qu'il souhaite mesurer. Deux modes automatiques qui relèveront systématiquement un spectre d'impédance pour chacune des cellules unitaires du générateur complet et ceci dans un ordre croissant (cell 1, cell 2,cell X-1, cell X) ou décroissant.

La fréquence initiale du test est quant à elle fixée par le paramètre « fréquence de départ ». Il est à noter que le balayage en fréquence peut s'effectuer aussi dans un ordre croissant ou décroissant. Une fois les données acquises, celles-ci sont transférées par une connexion filaire de type Ethernet et basée sur le protocole TCP/ IP.

L'acquisition de signaux analogiques inclut très souvent des perturbations électromagnétiques liées à l'environnement de la mesure. L'influence des perturbations électromagnétiques est visible sur la forme des signaux temporels, par la présence de déformations (voir la courbe inférieure de la figure II-2.3.2-2) ou par l'inclusion d'harmoniques hautes fréquences (très faibles amplitudes) autour de la fréquence fondamentale. Ces bruits parasites peuvent influencer de façon plus ou moins importante les valeurs de l'amplitude et de la phase pour chacun des signaux (courant et tensions) relevés. Ce constat est particulièrement vrai pour des signaux de très faibles amplitudes. Pour remédier à ce problème, nous avons intégré un algorithme de post-traitement des données. Cet algorithme corrige et ajuste dans un premier temps la valeur moyenne pour chaque période du signal (voir figure II-2.3.2-2), puis réalise une transformée rapide de Fourier afin d'extraire les composantes (amplitude et phase) de la fréquence fondamentale du signal (voir figure II-2.3.2-2).

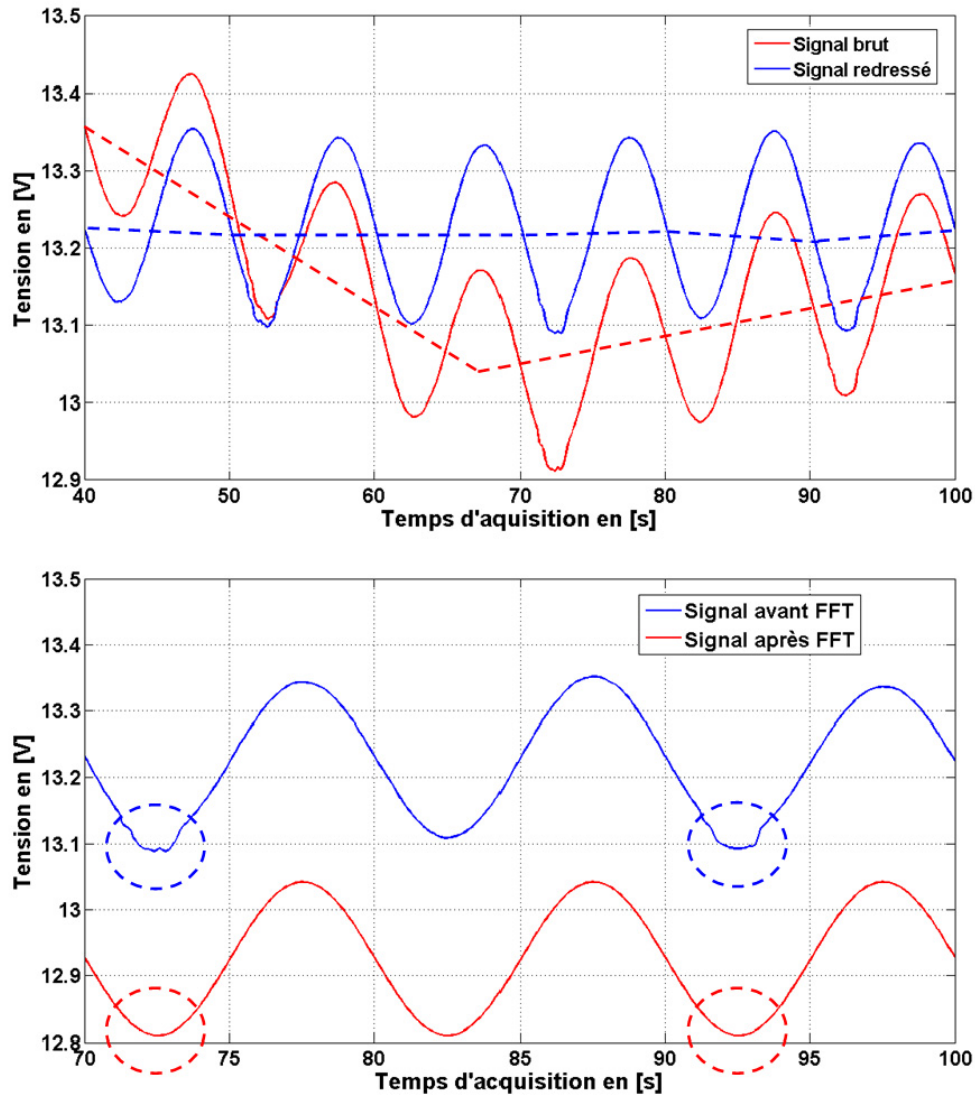


Figure II-2.3.2-2. Post-traitement et mise en forme des signaux analogiques relevés.
Expérimentations réalisées sur une PàC 20 cellules.

Comme cela est montré par la figure II-2.3.2-2, l'acquisition expérimentale de signaux analogiques issus d'une PàC peut présenter deux types d'anomalies : une valeur moyenne périodique non constante (image supérieure de la figure II-2.3.2-2) et des déformations de la sinusoïde (image supérieure de la figure II-2.3.2-2). Après l'étape de post-traitement des signaux, nous obtenons une trame de sinusoïde, dont la valeur moyenne par période est constante, et possédant un contenu harmonique nul ou quasi-nul.

En règle générale, lorsque le signal présente un taux de distorsion harmonique important et/ ou une valeur moyenne variante dans le temps, des spectres d'impédance « chahutés » sont obtenus (en particulier aux basses fréquences) (figure II-2.3.2-3).

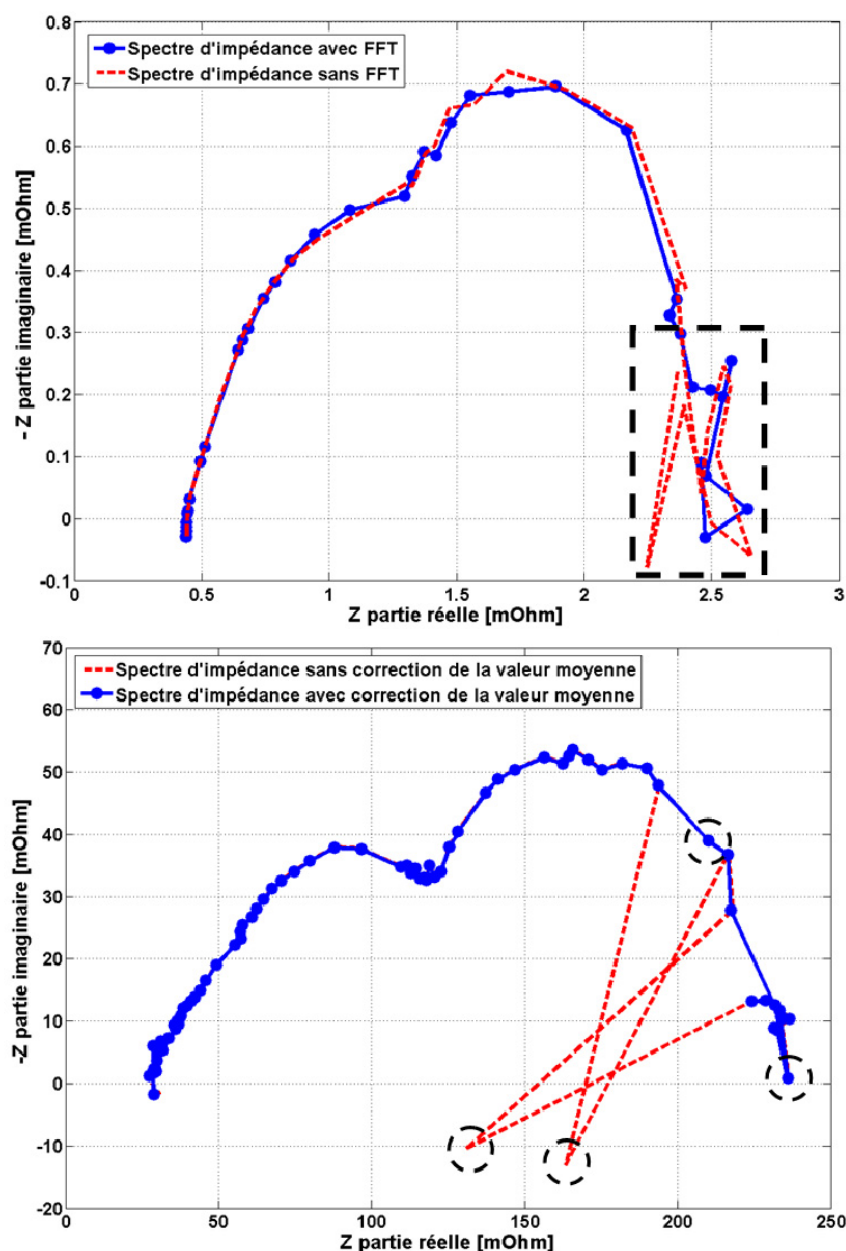


Figure II-2.3.2-3. Impact et minimisation des perturbations sur l'impédance électrochimique. Expérimentations réalisées sur une PàC 5 cellules (courbes supérieures) et sur une PàC 20 cellules (courbes inférieures).

Dans la figure II-2.3.2-3, nous pouvons clairement constater l'effet de signaux analogiques dont les valeurs moyennes par période ne sont pas constantes et possédant des contenus harmoniques non nuls. Des impédances électrochimiques aberrantes comme celles montrées dans les courbes inférieures de la figure II-2.3.2-3 sont obtenues. Des artefacts de mesure peuvent apparaître pour les courbes supérieures de la figure II-2.3.2-3.

On remarque enfin que le post-traitement des données offre la possibilité de minimiser ces effets au niveau de l'affichage et de la présentation des graphes sans toutefois résoudre totalement le problème sur le fond. On peut même considérer qu'une partie de l'information contenue dans ces « anomalies » est ainsi perdue. Ces constatations interrogent la manière dont peut être réalisé le post-traitement des données sur les impédancemètres du commerce.

En conclusion, le processus visant à traiter les données analogiques a pour objectif d'harmoniser les valeurs moyennes pour chaque période d'un signal de fréquence F , puis de soustraire les composantes harmoniques contenues dans le fondamental en vue de se rapprocher d'un signal mono-fréquentiel et sinusoïdal. La conséquence du post-traitement des données implique une modification de la phase et du module de l'impédance étudiée. La modification de la phase et du module de l'impédance pour une fréquence donnée altère de la même façon le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist. Les excroissances parfois visibles sont ainsi éliminées ou « gommées ». Néanmoins, ce processus ne permet pas de soustraire les instabilités ou instationnarités contenues dans les signaux analogiques.

Au final, l'expérimentation se poursuit tant que le balayage en fréquence pour chacune des cellules à tester n'est pas terminé. L'arrêt du système est obtenu lorsque le courant électrique demandé à la PàC atteint 0 A. A noter qu'il est possible de répéter la séquence de mesure autant de fois que le souhaite l'utilisateur.

2.3.3- Interface homme-machine.

Bien souvent, l'accès et la manipulation d'un système de mesure de laboratoire développé par un tiers sont difficiles pour un non initié. Nous rappelons que le système d'acquisition développé doit permettre à l'institut FC LAB de disposer d'une station de mesure électrochimique opérationnelle pour la caractérisation de générateurs de forte tension. Dans cette optique, le besoin d'une interface homme-machine claire et simple apparaît évident.

Pour atteindre cet objectif, nous avons décomposé l'interface en quatre onglets afin de séparer distinctement chacune des étapes clés. La première étape consiste naturellement à indiquer les paramètres initiaux tels qu'ils ont été décrits dans le tableau II-2.3.2-1. Cette étape s'effectue « offline », c'est-à-dire sans que la PàC ne soit démarrée électriquement (voir figure II-2.3.3-1).

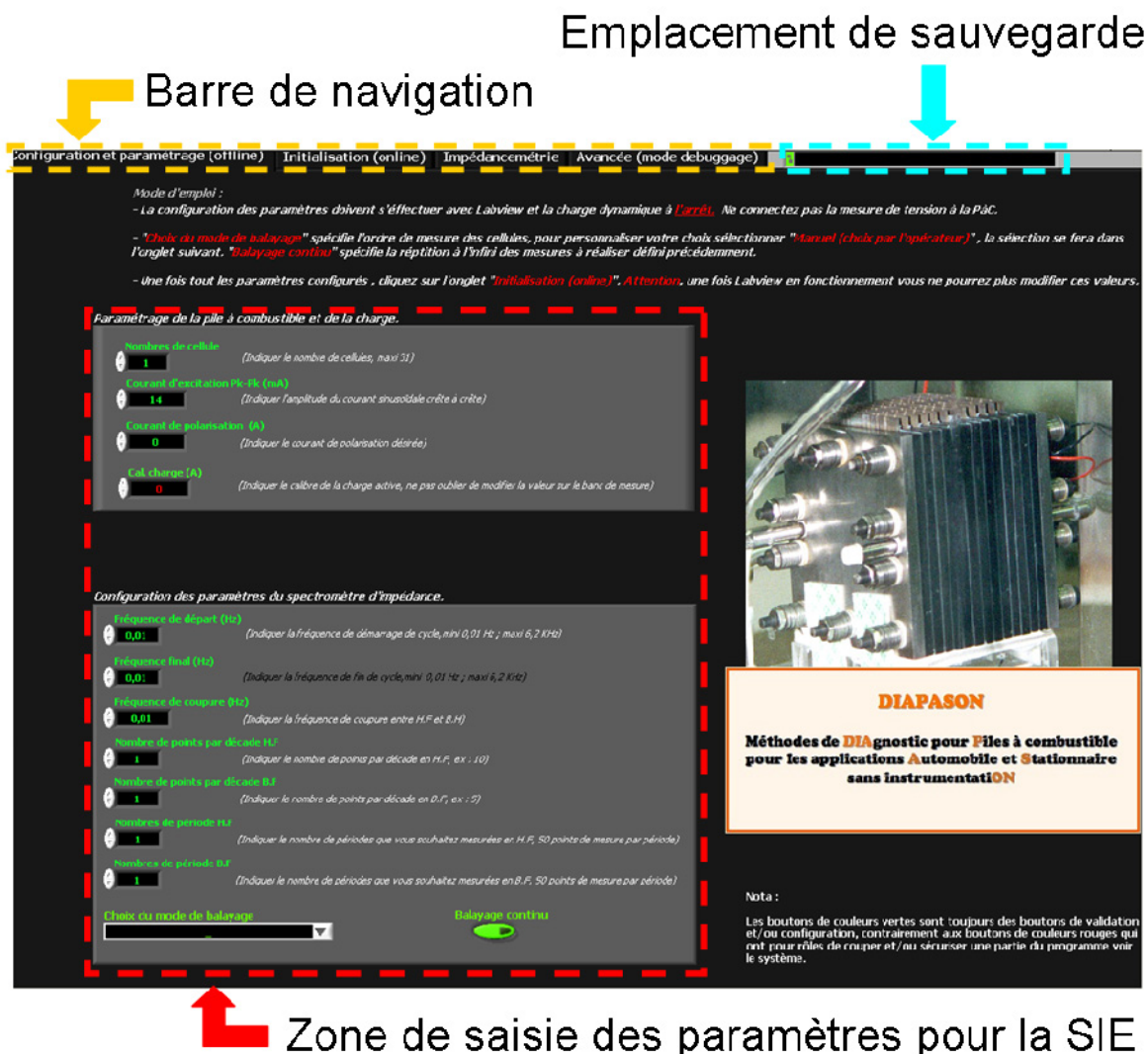


Figure II-2.3.3-1. Onglet configuration.

Une fois la configuration terminée, le passage sur le second onglet dit d'initialisation permet d'ajuster le courant continu à sa valeur prédéfinie puis d'effectuer un test à 1 kHz. C'est aussi dans cette section du programme que s'effectue la calibration des diverses cartes de la cible temps réel. Cette étape nécessite la mise sous gaz réactifs de la PàC et son démarrage électrique (voir figure II-2.3.3-2).

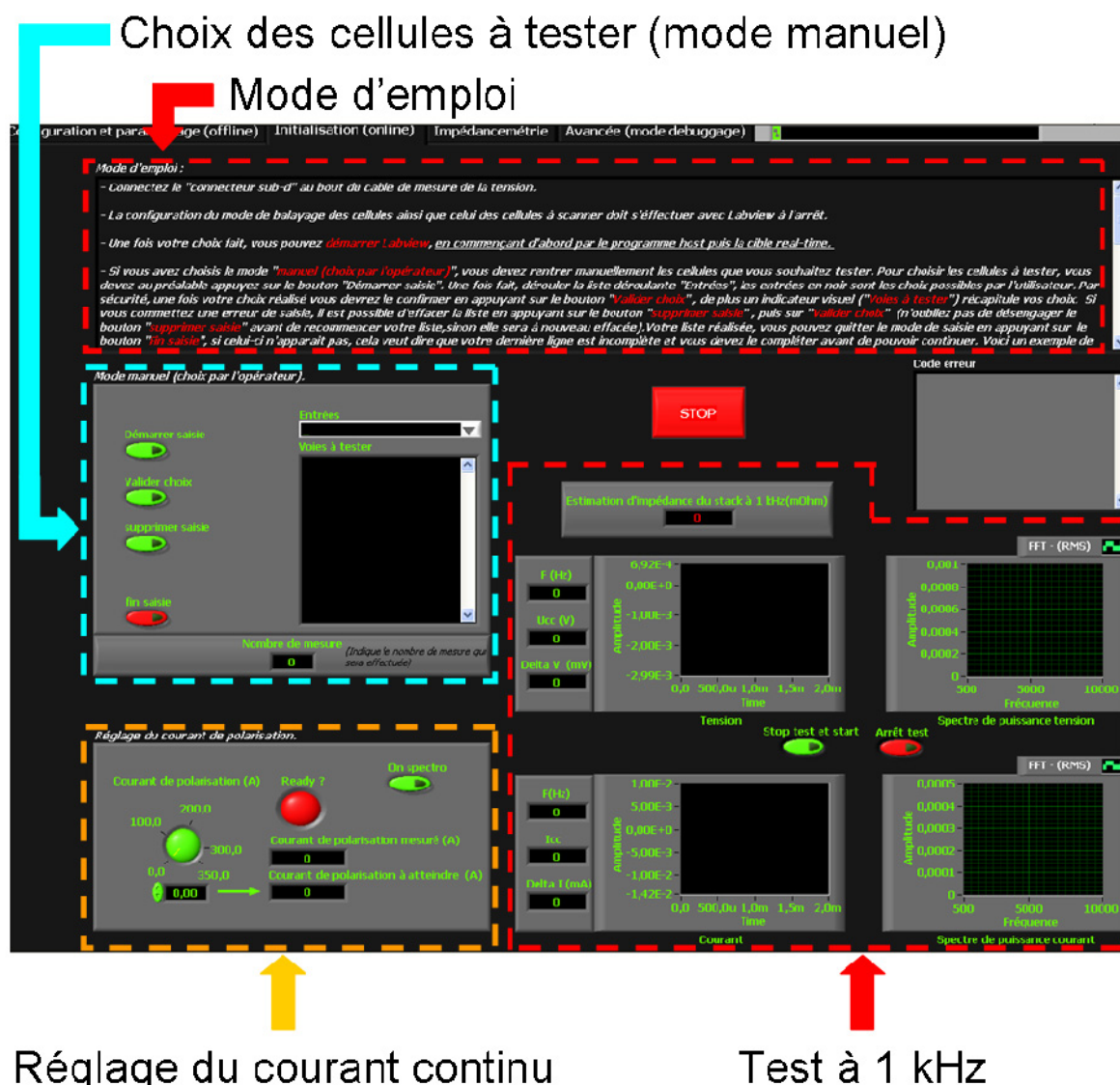


Figure II-2.3.3-2. Onglet initialisation.

Dès que l'utilisateur valide le test à 1 kHz, l'interface bascule automatiquement sur le troisième onglet intitulé impédancemétrie. Cette onglet résume toutes les mesures issues de la spectroscopie d'impédance : amplitude des tensions et courant, fréquence, cellule en cours de test, module et phase de l'impédance... On retrouve aussi les tracés de Nyquist relatifs à l'impédance du générateur complet et à l'impédance de la cellule étudiée. A l'inverse, les tracés dans le plan de Bode n'apparaissent que pour l'impédance de la cellule élémentaire (voir figure II-2.3.3-3).

Valeur des paramètres électriques (U, I, Z, Fréq., ...)

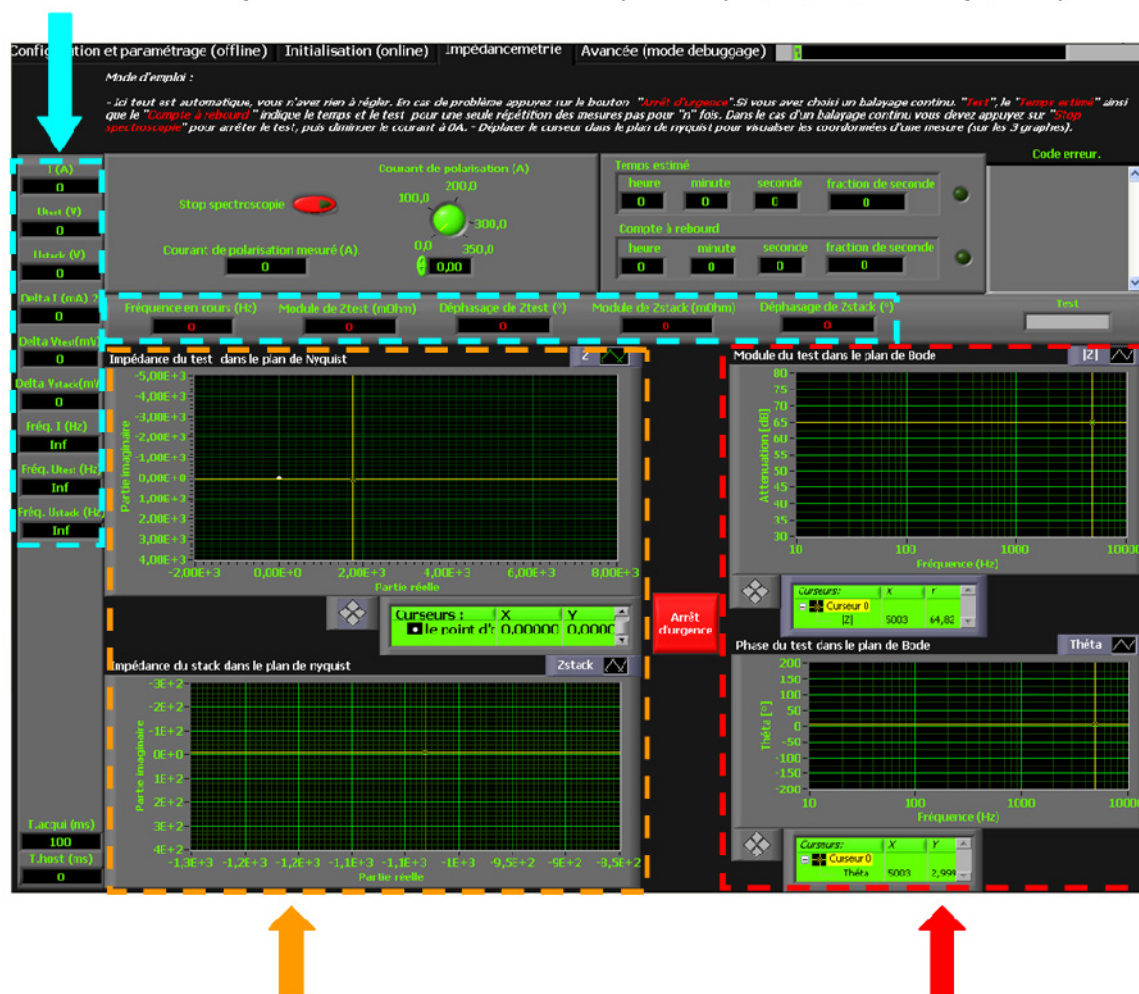


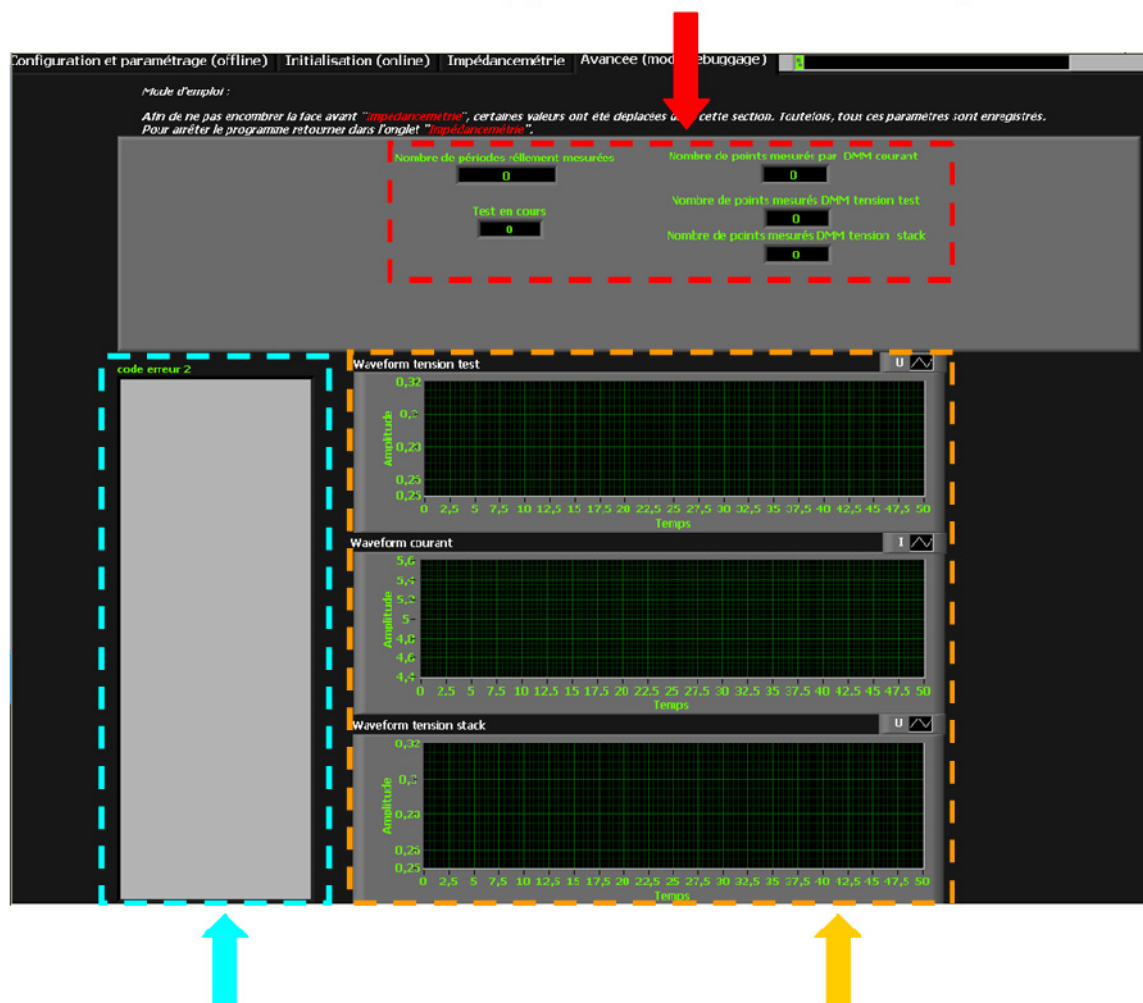
Diagramme de Nyquist

Diagramme de Bode

Figure II-2.3.3-3. Onglet impédancemétrie.

Enfin, nous avons choisi d'inclure un dernier onglet dit de débogage. Comme son nom l'indique, il permet d'obtenir des informations complémentaires en cas d'erreur survenant pendant la mesure. Pour chaque onglet, un mode d'emploi est disponible et indique les démarches à suivre pour réaliser correctement la mesure (voir figure II-2.3.3-4).

Données supplémentaires sur l'acquisition



Historique des erreurs

Signaux analogiques mesurés

Figure II-2.3.3-4. Onglet débogage.

Pour conclure sur la partie programmation, nous avons souhaité que notre système puisse s'adapter et évoluer au gré des besoins de l'utilisateur et du banc de test. Pour ce faire, de nombreux paramètres n'apparaissent pas directement dans l'interface homme-machine (afin d'éviter les mauvaises manipulations). Ils sont néanmoins disponibles dans le logiciel et permettent de prendre en compte la modification de plusieurs éléments comme la charge électronique dynamique ou le capteur de courant par exemple.

2.4- Performances et caractéristiques du système d'acquisition.

2.4.1- Performance du système d'acquisition.

Une des questions que l'on se pose ou que l'on doit se poser lors de la réalisation des essais expérimentaux concerne la qualité des résultats obtenus : est-ce que les erreurs

observées entre les relations théoriques et la pratique sont dues à une erreur méthodologique ou est-ce le fruit de mesures incertaines ?

Bien souvent, la réponse à cette question ne peut être formulée de manière radicale. En effet, toute modélisation aussi précise soit-elle ne prend pas en compte l'ensemble des processus physiques inhérents au système. En outre, les instruments de mesure induisent une inexactitude sur les mesures faites pendant l'expérimentation. Pour répondre à la question ci-dessus, il faut évaluer les incertitudes liées au système de mesure afin d'en déduire des marges d'erreurs, en dehors desquelles les relations théoriques seront invalidées.

La mesure d'incertitude est très utilisée dans le domaine de la métrologie, de l'ingénierie et des sciences expérimentales. Elle a pour principe de décrire une région autour de l'observation qui a été réalisée et de définir une plage de validité où doit se situer la valeur vraie qui n'est pas exactement connue. Le principe d'incertitude de mesure s'applique pour toutes les mesures que l'on souhaite faire. Malheureusement, la plupart du temps, on se cantonne à lire l'indication donnée par l'instrument sans se poser la question de la véracité du résultat et de la qualité de l'instrument.

La mesure d'incertitude peut être définie par des barres d'erreurs sur un graphe ou par une notation scientifique appropriée du type :

Valeur mesurée \pm l'incertitude (en %, ppm ou dans l'unité de la valeur mesurée).

La mesure d'incertitude dépend donc de la précision et de l'exactitude de l'instrument de mesure. Une mauvaise précision du système d'acquisition entraîne automatiquement une incertitude de mesure importante et vice-versa.

Dans le but de vérifier la sensibilité de notre système d'acquisition, nous avons mené une étude portant sur le principe d'incertitude de mesure. Pour ce faire, nous avons utilisé les lois classiques utilisées dans ce type de calcul.

Soient les grandeurs α et β deux grandeurs mesurées par un système d'acquisition. Leurs incertitudes absolues s'écrivent :

- $\Delta\alpha$ et $\Delta\beta$

Tandis que leurs incertitudes relatives s'écrivent :

- $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ et $\frac{\Delta\beta}{\beta}$

Les règles d'incertitudes sont au nombre de quatre : somme, différence, produit et rapport :

Incertitude sur une somme :

$$\text{Soit } \omega = \alpha + \beta \Rightarrow \Delta\omega = \Delta\alpha + \Delta\beta \quad (\text{Equation II-2.4.1-1})$$

Incertitude sur une différence :

$$\text{Soit } \omega = \alpha - \beta \Rightarrow \Delta\omega = \Delta\alpha + \Delta\beta \quad (\text{Equation II-2.4.1-2})$$

Incertitude sur un produit :

$$\text{Soit } \omega = \alpha \times \beta \Rightarrow \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{\Delta\beta}{\beta} \quad (\text{Equation II-2.4.1-3})$$

Incertitude sur un rapport :

$$\text{Soit } \omega = \alpha \div \beta \Rightarrow \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{\Delta\beta}{\beta} \quad (\text{Equation II-2.4.1-4})$$

Autrement dit, l'incertitude absolue sur la somme ou la différence de 2 grandeurs est égale à la somme des incertitudes absolues de ces grandeurs et l'incertitude relative sur un produit ou un rapport de 2 grandeurs est égale à la somme des incertitudes relatives de ces grandeurs.

Les figures suivantes II-2.4.1-1 et II-2.4.1-2 présentent la précision théorique que nous pouvons obtenir sur notre système d'acquisition. La figure II-2.4.1-1 correspond à la mesure de l'impédance sur une PàC mono-cellule, alors que la figure II-2.4.1-2 fait référence à une mesure de l'impédance sur un générateur composé de 20 cellules. Les encadrés en pointillés indiquent la zone où l'impédance d'une PàC (monocellule ou 20 cellules) est généralement relevée.

Les figures II-2.4.1-1 et II-2.4.1-2 ont été générées à partir des spécifications techniques données par les constructeurs de chacun des composants du système d'acquisition. Les graphes d'incertitudes des figures II-2.4.1-1 et II-2.4.1-2 prennent en compte les spécificités suivantes :

- Le capteur de courant, un LEM ITB 300-S possède une précision globale de 0,05% sur l'amplitude du signal mesurée ainsi qu'un temps de réponse maximal de 800 ns.

- La résistance de précision utilisée pour la conversion courant-tension en sortie du capteur de courant possède une précision de 0,2%. Son coefficient de dérive thermique n'a pas été pris en compte à cause de sa faible valeur ($\sim 5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$).

- Les cartes d'acquisition (PXI-4071) ont une résolution variable (entre 10 et 23 bits) en fonction de la fréquence d'échantillonnage des signaux analogiques. La désynchronisation temporelle maximale entre deux cartes d'acquisition est fixée à un pas d'horloge, soit 35 ns.

- La résistance des relais de la carte de multiplexage est estimée à 2Ω .

Toutefois, les calculs d'incertitudes ne prennent pas en compte la précision de la charge électronique dynamique car celle-ci n'est pas « directement » liée au système d'acquisition développé. Pour les calculs d'incertitudes de mesure, nous avons considéré une amplitude du courant sinusoïdal de 2 A crête à crête. Concernant le calibre des cartes d'acquisition, nous avons considéré un calibre de 1 V pour l'acquisition de l'image du courant à travers la résistance de précision. Concernant l'acquisition de la tension dans le cas de la mono-cellule, un calibre de 1 V a été retenu. Enfin, un calibre de 100 V pour l'impédance mesurée sur le générateur 20 cellules a été choisi.

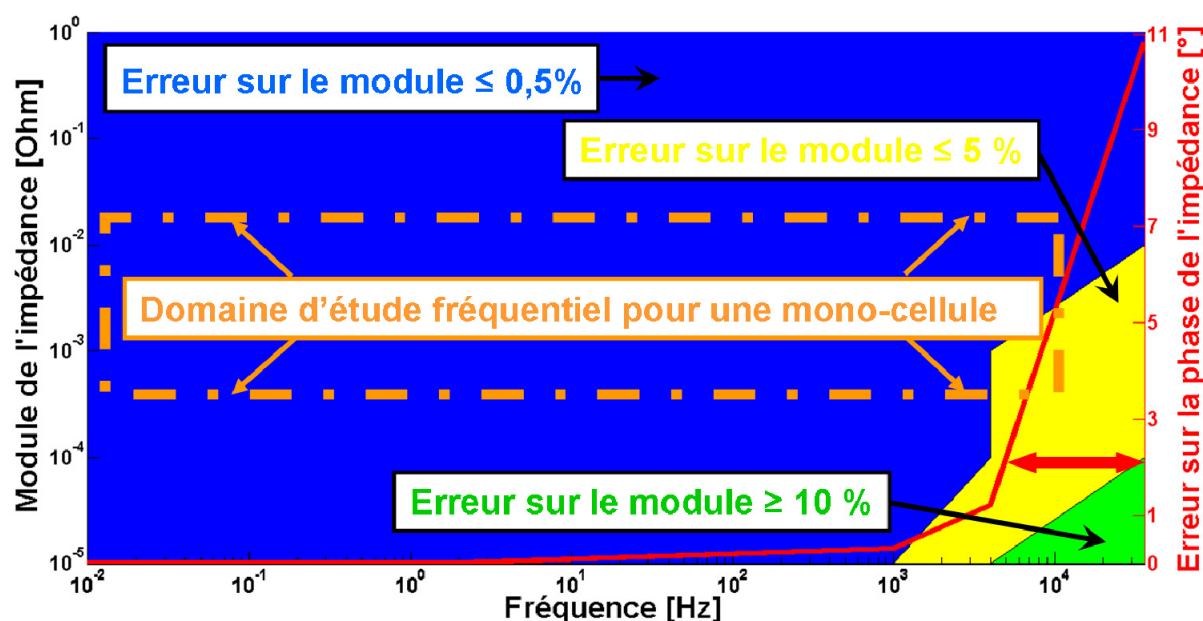


Figure II-2.4.1-1. Précision du système d'acquisition sur une mono-cellule.

Au regard de la figure II-2.4.1-1, nous pouvons constater une bonne précision du système d'acquisition sur la plage de fréquence allant de 10 mHz à 4 kHz et pour une gamme d'impédance variant de 10 m Ω à 1 Ω . Dans le domaine d'étude d'une PàC mono-cellule (dans le domaine fréquentiel), on constate une baisse significative des performances et donc de la précision entre 4 kHz et 10 kHz. En effet, dans cette gamme de fréquence, le temps de réponse du capteur de courant devient non négligeable et introduit de ce fait un déphasage

croissant entre les cartes d'acquisition qui mesurent le courant et la tension de la PàC. Néanmoins, la précision obtenue pour la plage de fréquence 4 kHz et 10 kHz reste acceptable.

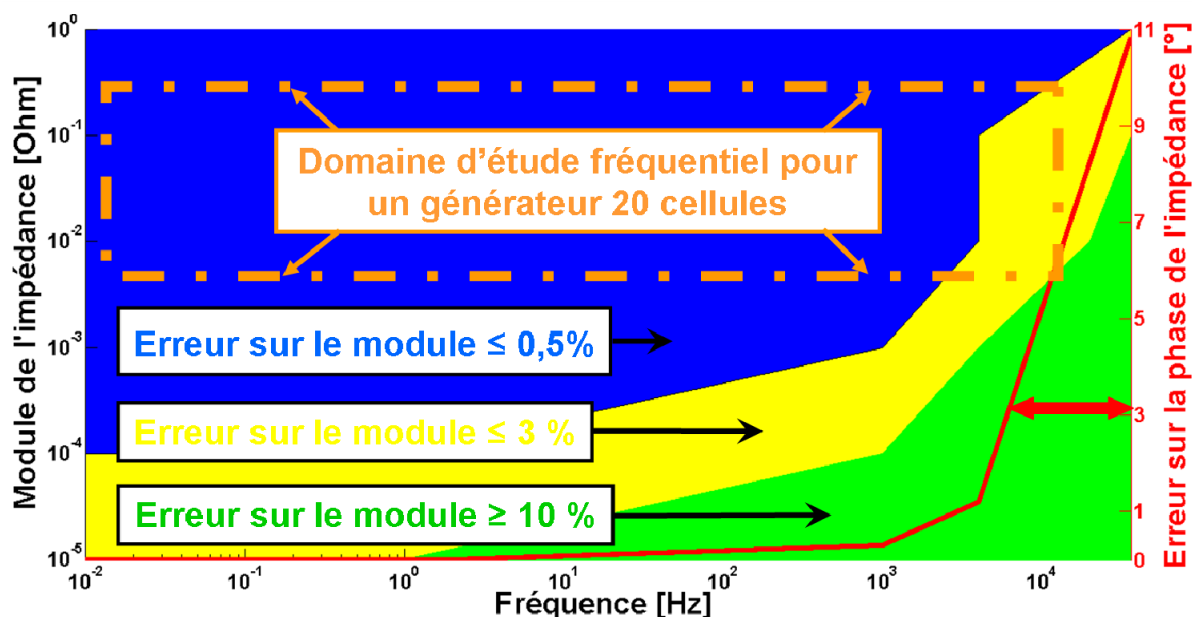


Figure II-2.4.1-2. Précision du système d'acquisition sur un générateur composé de 20 cellules.

Dans le cas d'un générateur multi-cellules, nous pouvons observer une baisse significative de la précision globale du système d'acquisition sur toute la plage de fréquence et pour des valeurs d'impédances faibles. Toutefois, dans le domaine d'étude fréquentiel de la PàC qui nous intéresse (voir encadré), la précision reste suffisante. L'augmentation de l'incertitude de mesure est principalement la conséquence du calibre de la carte d'acquisition utilisé pour la mesure de la tension du générateur. Similairement à la figure II-2.4.1-1, l'erreur sur la détermination de la phase de l'impédance croît avec la fréquence du signal sinusoïdal appliqué à la PàC. Enfin, nous pouvons observer un point extrême à 10 kHz et pour une impédance proche de 8 mΩ où l'incertitude sur la mesure est maximale.

Dans le but de vérifier les performances de notre système d'acquisition, nous avons choisi de le comparer à une station électrochimique de dernière génération, un Modulab de chez Solartron [Sol107]. Comme nous pouvons le constater sur la figure II-2.4.1-3, les performances obtenues à faibles fréquences (entre 10 mHz et 4 kHz) sont similaires à celles obtenues avec notre système d'impédance. Cependant, pour des fréquences plus élevées et à condition que l'impédance de la PàC ou de la cellule à tester soit supérieure à 1 mΩ, la précision du Solartron est supérieure, mais pour un coût trois fois supérieur.

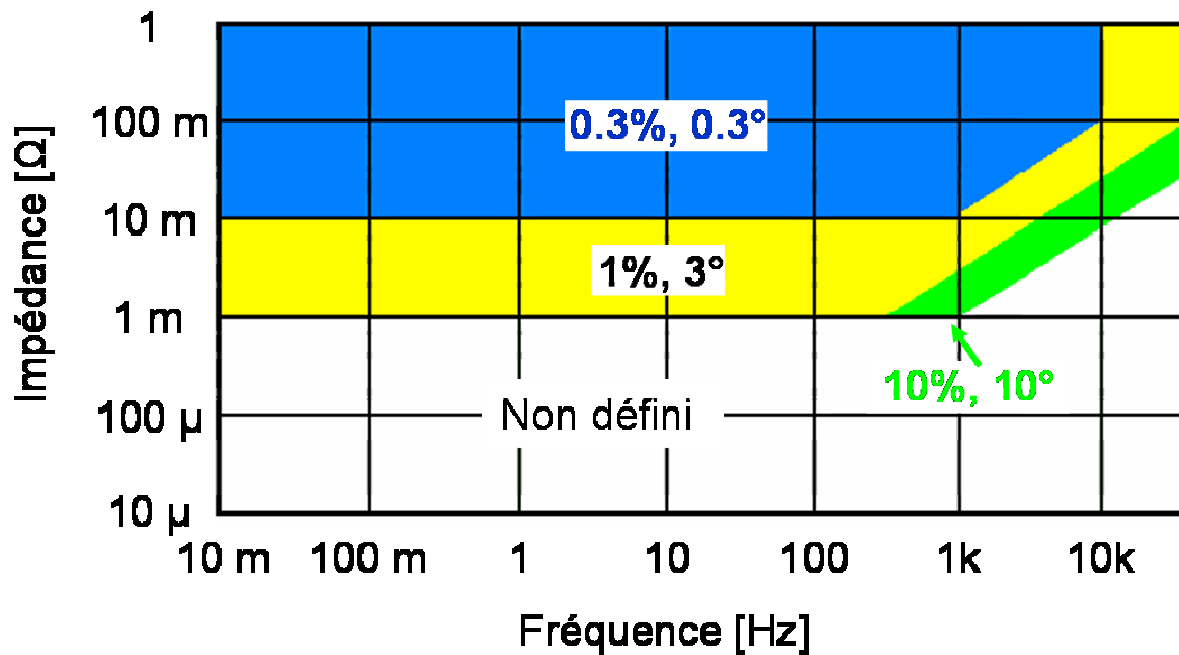


Figure II-2.4.1-3. Précision du système d'acquisition Modulab de chez Solartron [Sol07].

2.4.2- Caractéristiques du système d'acquisition.

Nous avons développé dans cette partie un système de mesure d'impédance électrochimique capable de répondre aux contraintes d'un système PàC de forte tension et forte puissance. Les caractéristiques du moyen de diagnostic ainsi développé nous permettent :

- la réalisation de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique classique (à fréquence unique) en mode galvanostatique.
- l'acquisition de spectres d'impédance sur une plage de fréquence allant de 6,7 mHz à 6,2 kHz (avec la possibilité d'augmenter cette valeur jusqu'à 10 kHz environ).
- la réalisation d'une spectroscopie d'impédance électrochimique pour un courant (onde continu + onde alternative) allant jusqu'à 450 A.
- la mesure de potentiel allant jusqu'à 700 V rms / 1000 V en crête.
- une isolation de 500 V par rapport au potentiel de mode commun.
- l'acquisition simultanée de deux spectres d'impédance dont un est réservé à la mesure de l'impédance du générateur complet (référence), et l'autre à choisir sur l'ensemble des cellules du générateur.

3- Validation expérimentale du spectromètre d'impédance et caractérisation de générateurs multi-cellules.

3.1- Validation expérimentale sur mono-cellule.

La validation expérimentale du spectromètre d'impédance que nous avons développé a été faite en comparant les relevés expérimentaux issus d'une mono-cellule avec ceux obtenus au moyen d'une station électrochimique vendue dans le commerce et équipant le laboratoire : un Zahner IM6. Pour chaque système d'acquisition, la mesure du spectre d'impédance a été répétée deux fois. L'ensemble des tests qui ont été réalisés s'est déroulé de façon similaire et avec des conditions opératoires identiques et proches des conditions nominales définies par le constructeur.

Concernant les moyens expérimentaux, nous avons utilisé le banc de caractérisation 1 kW qui a été développé précédemment par le laboratoire [Har02]. Il permet de contrôler l'ensemble des paramètres d'entrées de la PàC tels que les hygrométries, les pressions, les températures, les débits... Le générateur caractérisé est composé d'une membrane Gore Primea series 5761 dont la surface active est de 100 cm² et d'épaisseur 18 µm. Les couches de diffusion utilisées sont du type : « SGL 10BB graphite paper gas ». Tandis que les plaques bipolaires, les plaques collectrices de courant et les plaques terminales sont fabriquées par la société UBZM.

La figure II-3.1-1 montre les spectres d'impédance relevés avec notre système d'acquisition (tests n°1 et 3) et avec la station électrochimique Zahner IM6 (tests n°2 et 4). La courbe en rouge est identique à celle du test n°1 mais avec une correction ohmique (décalage du diagramme de Nyquist vers la droite) de 0,36 mΩ. Dans une première observation, nous constatons une bonne répétabilité des mesures réalisées avec chacun des spectromètres d'impédance. La concordance des résultats indique que la PàC est dans un état stationnaire et que le système de mesure présente une bonne sensibilité. Dans un deuxième temps, la comparaison des tests n°1 et n°2 ou des tests n°3 et n°4 montre une parfaite similitude sur la forme des spectres d'impédance relevés par les deux systèmes de mesure. Néanmoins, nous pouvons aussi constater un décalage résistif (positif) entre les courbes mesurées avec notre système et l'IM6 de Zahner. Deux raisons peuvent expliquer ce décalage. La première raison a été développée précédemment et se trouve liée à l'incertitude sur la mesure pour chacun des moyens de mesure. Toutefois et au regard de la figure II-2.4.1-1 ainsi que des données constructeur sur l'exactitude des mesures réalisées par le Zahner IM6 (2%), cette explication n'apparaît pas suffisante pour expliquer en totalité le décalage observé.

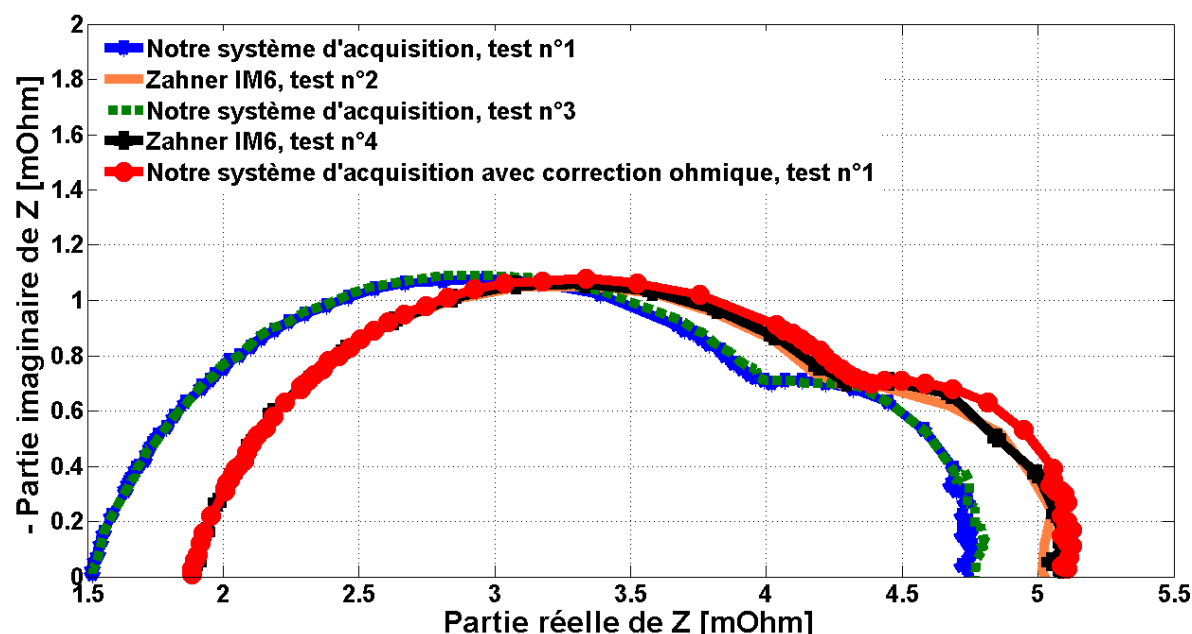


Figure II-3.1-1. Comparaison des spectres d'impédance relevés avec les deux systèmes d'acquisition.

La plus grande contribution à ce décalage est certainement due aux différentes connectiques utilisées par chacun des systèmes de mesure. En effet, pour la mesure de l'impédance faite par le Zahner IM6, la connexion entre l'IM6 et la PàC s'effectue aux bornes de chacune des plaques collectrices de courant (voir figure II-3.1-2). Tandis, que pour les mesures relevées avec notre système, les fils de mesure se connectent via une pointe de touche sur la plaque bipolaire de la cathode et par un boulonnage sur la plaque collectrice de courant négative (voir figure II-3.1-2). De ce fait, la contribution ohmique de la plaque collectrice du côté cathodique n'est pas prise en compte avec notre système de mesure.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons tenté de mesurer la résistance de la plaque collectrice de courant cathodique. Pour ce faire, la plaque collectrice de courant a été démontée et sa résistance a été mesurée à l'aide d'un milliohmètre de précision et à une température ambiante. En connectant le milliohmètre de part et d'autre de la plaque, nous avons obtenu une résistance d'environ 1,3 mΩ. Si l'ordre de grandeur correspond à notre décalage résistif, nous pouvons tout de même constater une différence significative de 360% environ ($1,3 \text{ m}\Omega \cdot 100 / 0,36 \text{ m}\Omega$). Néanmoins, nous rappelons que la mesure a été effectuée dans des conditions bien différentes des mesures qui ont réalisées avec notre système d'acquisition (température, zones d'implantation des prises de mesure courant et tension, forces de contact appliquées sur les prises). La distribution spatiale du courant électrique produit par une PàC à sa surface n'est pas uniforme et est liée à la localisation des prises de mesures courant [Men03-2]. De ce fait, suivant la distribution spatiale du courant électrique, la résistance de la plaque collectrice de courant peut varier. Cependant, il ne nous a pas été possible de quantifier expérimentalement cette hypothèse.

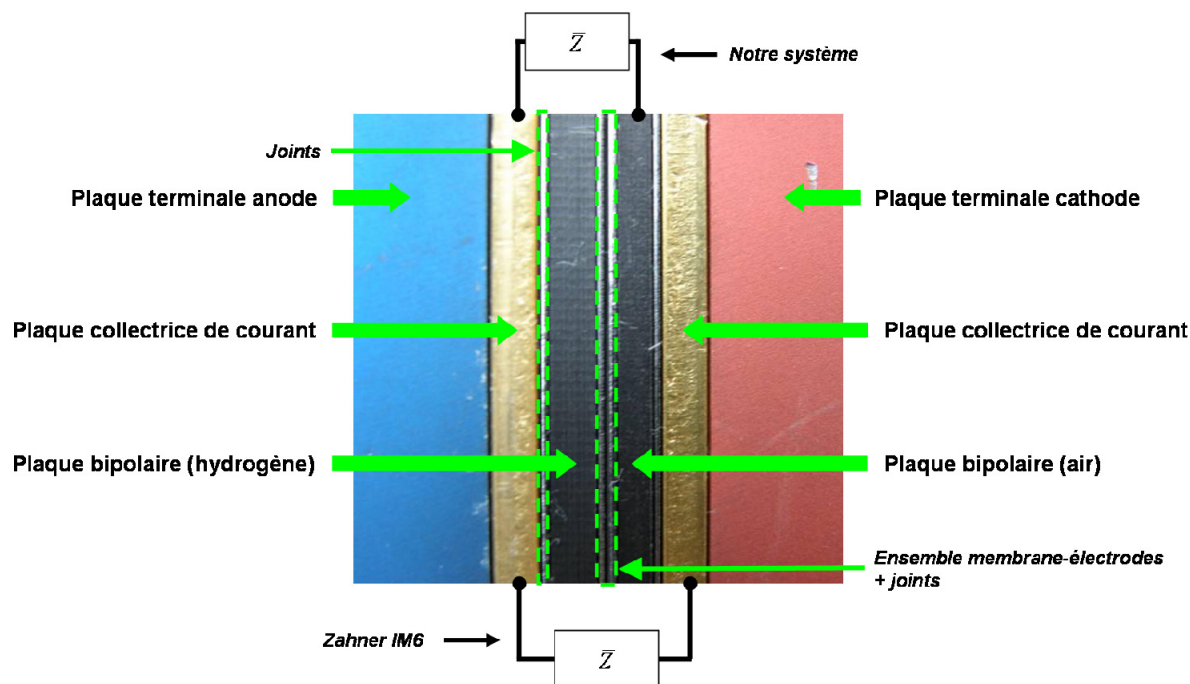


Figure II-3.1-2. Modes de connexion des systèmes d'acquisitions sur une mono-cellule.

La comparaison des courbes relevées avec le Zahner IM6 et de la courbe « corrigée » et mesurée à l'aide de notre système d'acquisition montre une excellente concordance des tracés d'impédance (pour les mesures ultérieures nous ne corrigerons pas la différence ohmique mesurée ici pour cet essai de validation). Une dissimilitude minime mais grandissante apparaît pour les fréquences inférieures à 300 Hz environ. La raison principale à ces différences s'explique par la précision globale des systèmes d'acquisitions :

- $\leq 2\%$ pour le Zahner IM6.
- $\leq 0,5\%$ pour notre spectromètre d'impédance.

Nous pouvons conclure de cet essai que le nouveau spectromètre d'impédance montre d'excellentes performances, lesquelles permettent de le considérer comme une alternative équivalente aux systèmes d'impédancemétrie commercialisés.

3.2- Expérimentation sur un générateur 3 cellules.

3.2.1- Détermination des paramètres physiques clés d'une PàC PEMFC relevés dans le plan de Nyquist.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode permettant de traduire le comportement de nombreux processus et composants physiques. Dans le cadre de la PàC, les formes décrites par les spectres d'impédance sont autant d'informations qui permettent de déterminer l'état de la PàC à un moment donné. Nous allons nous intéresser à décrire les zones d'intérêt fréquentielles ainsi que leurs significations physiques.

La PàC est un assemblage de deux demi-cellules mises en série via un électrolyte commun. Chacune de ces demi-cellules possède une impédance propre. Dans de nombreuses études scientifiques, l'impédance de la demi-cellule anodique est négligée car sa valeur est faible par rapport à celle de la cathode. En effet, le processus de réduction de l'oxygène est un phénomène à la cinétique électrochimique lente, contribuant ainsi à augmenter l'impédance de la cathode. C'est en partie pour cette raison que la cathode est suralimentée en air et qu'elle dispose d'un chargement en platine supérieur (généralement le double de celui à l'anode).

Pour une PàC de type PEMFC, le spectre d'impédance classique arbore deux arcs de cercles par électrode. Comme nous venons de le mentionner, l'impédance de l'anode est généralement faible par rapport à celle de la cathode et il est parfois compliqué de reconnaître sa contribution dans le spectre global de la PàC. De ce fait, l'impédance d'une PàC PEMFC comprend deux arcs qui sont souvent attribués à l'impédance de la cathode seule. La figure suivante montre une impédance classique mesurée sur une PàC de type PEMFC.

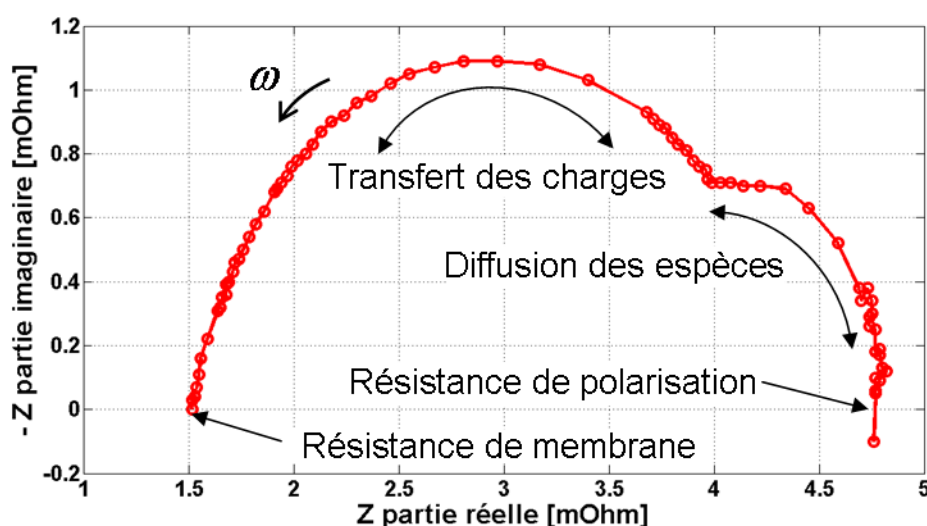


Figure II-3.2.1-1. Dissociation des zones physiques modélisées par un spectre d'impédance.

En partant des hautes fréquences, la première information que l'on obtient concerne la résistance de « membrane ». Elle se détermine par l'intersection formée par le spectre d'impédance avec l'axe des réels.

La deuxième information que l'on obtient se situe dans l'arc de cercle dit « haute fréquence ». Cet arc de cercle traduit les phénomènes de transfert et d'accumulation de charges électriques aux interfaces électrode-électrolyte. Dans l'analogie des circuits électriques équivalents, on peut modéliser cet arc de cercle (de la manière la plus simple) par l'association d'un pseudo-condensateur et d'une pseudo-résistance en parallèle. Le condensateur représente la capacité de double couche électrique, tandis que la résistance modélise la diffusion des protons dans la couche active. Pour rappel, la double couche électrique est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface.

Pour des fréquences allant de quelques Hz à quelques mHz, on remarque un deuxième arc de cercle. Cet arc de cercle peut aussi se modéliser par un circuit condensateur - résistance en parallèle. Il traduit la diffusion des espèces dans la réaction d'oxydation/ réduction des canaux à la couche catalytique.

Aux très basses fréquences (quelques mHz), nous pouvons obtenir une image des performances de la PàC. On nomme ce point du spectre résistance de polarisation. Comme pour la résistance de membrane, on détermine la résistance de polarisation pour une partie imaginaire de l'impédance nulle. Théoriquement, la pente de la courbe de polarisation autour d'un point de fonctionnement déterminé est égale à la résistance de polarisation relevée par SIE pour ce même point de fonctionnement.

3.2.2- Essais sur un générateur 3 cellules.

Le rôle du système de diagnostic qui a été développé est de pouvoir tester des générateurs multi-cellules de fortes tension et puissance. Dans un premier temps, nous avons pratiqué des expérimentations sur des générateurs avec un faible empilement de cellules. Le générateur que nous avons utilisé se compose de trois cellules et est fabriqué sur la même base que la mono-cellule. Le banc de test 1 kW est toujours utilisé. Concernant les conditions opératoires, nous avons opté pour le jeu de paramètres suivant :

| Paramètre | Valeur |
|----------------------------------|-------------------|
| Courant de polarisation | 50 A |
| Courant d'excitation | 2 A crête à crête |
| Température de la PàC | 55°C |
| Facteur de stœchiométrie anode | 2 |
| Facteur de stœchiométrie cathode | 4 |
| Humidité relative anode | ≈ 20% |
| Humidité relative cathode | ≈ 60% |

Tableau II-3.2.2-1. Jeu de paramètres utilisé.

La plage de fréquence balayée est de 5 kHz à 50 mHz. L'ensemble des spectres d'impédance a été mesuré en 20 minutes.

Les spectres d'impédance montrés dans la figure II-3.2.2-1 indiquent clairement des comportements différents pour chacune des cellules qui composent la PàC. La cellule n°1 (cell 1 dans le graphe) présente les meilleures performances, tandis que la cellule 3 (cell 3) les moins bonnes. Nous appellerons par la suite « cell1 » la cellule qui se situe au plus proche de la cathode du générateur. De façon logique, « cell 3 » correspond à la cellule localisée au plus proche de l'anode du générateur. Enfin, « cell 2 » correspond à la cellule intermédiaire et comprise entre les deux autres cellules. Sur la PàC étudiée, l'ensemble des entrées et sorties des fluides se situe sur la même plaque terminale, à savoir la cathode. L'ensemble des réactifs et le liquide caloporteur alimentent donc en premier la cellule 1, puis la cellule 2 et la cellule 3. Cette conception particulière peut provoquer des assèchements et des appauvrissements mineurs mais grandissants avec la distance par rapport à l'admission des fluides. On constate une augmentation progressive de la résistance de la membrane en fonction de la position de la cellule dans le générateur. On remarque aussi un accroissement des arcs de cercles aux hautes et basses fréquences, toujours en fonction de la position de la cellule dans la PàC. Il apparaît logique que la résistance de polarisation augmente elle aussi avec la position de la cellule. Enfin, on observe une modification dans le processus qui domine l'impédance de la cellule élémentaire. Pour la cellule 1, les résultats montrent que l'impédance est dominée par les phénomènes de transfert de charges et par la cinétique de réduction de l'oxygène (boucle haute fréquence). A l'inverse, les cellules 2 et 3 montrent une prépondérance plus forte des processus de diffusion des espèces et notamment de l'oxygène. Nous noterons également la présence d'un arc de cercle capacitif à très haute fréquence. Cet arc de cercle peut refléter la signature électrique du compartiment anodique, mais aussi des aspects géométriques (contacts) entre électrolyte et électrodes [Yua07].

Il apparaît évident que le comportement des cellules est directement lié au design de la PàC et à leurs distances par rapport aux entrées des gaz réactifs et du circuit de refroidissement. Néanmoins, il est possible aussi que le point de fonctionnement du système ait évolué pendant l'acquisition des spectres d'impédance. Cette hypothèse est particulièrement justifiée lorsque les conditions opératoires sont drastiques, par exemple dans le cas d'un assèchement violent.

Pour éliminer l'hypothèse d'une évolution du système au cours de la mesure, nous utilisons une mesure de référence qui nous permet de nous assurer d'une conservation de l'état original du système (stationnarité). La mesure de référence en question concerne l'impédance de la PàC complète. Comme cela a déjà été indiqué, nous mesurons à chaque fois et en simultanée l'impédance globale du générateur dès que l'on mesure l'impédance d'une cellule. La figure II-3.2.2-2 montre clairement qu'il n'y a pas eu d'évolution majeure du point de fonctionnement de la PàC pendant le test. Ainsi, il nous est permis de supprimer le facteur « temps d'acquisition » pour expliquer le comportement différent des cellules unitaires.

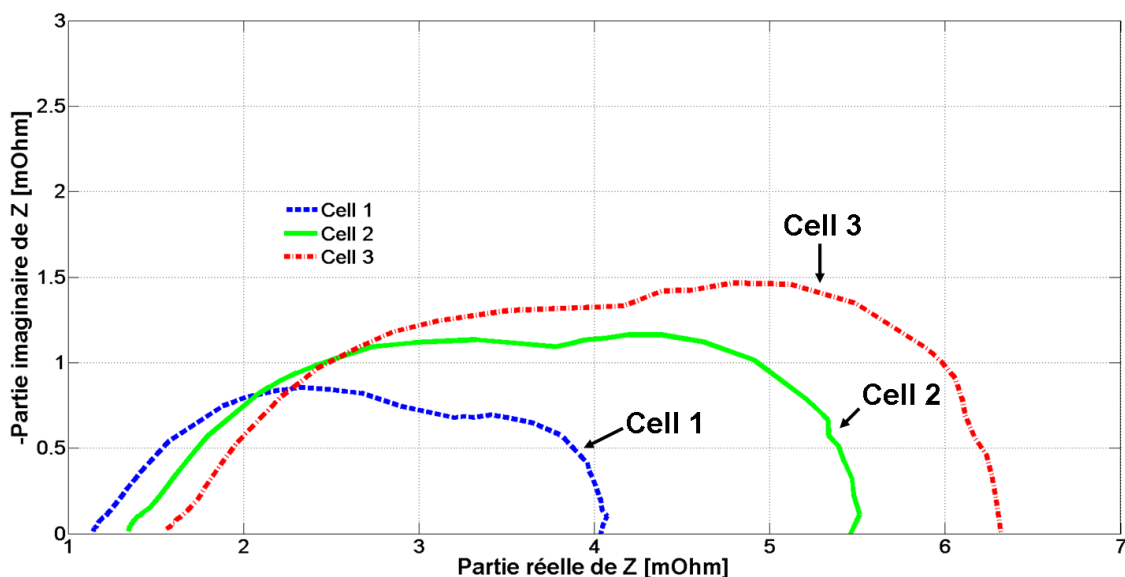


Figure II-3.2.2-1. Spectres d'impédance des cellules élémentaires.

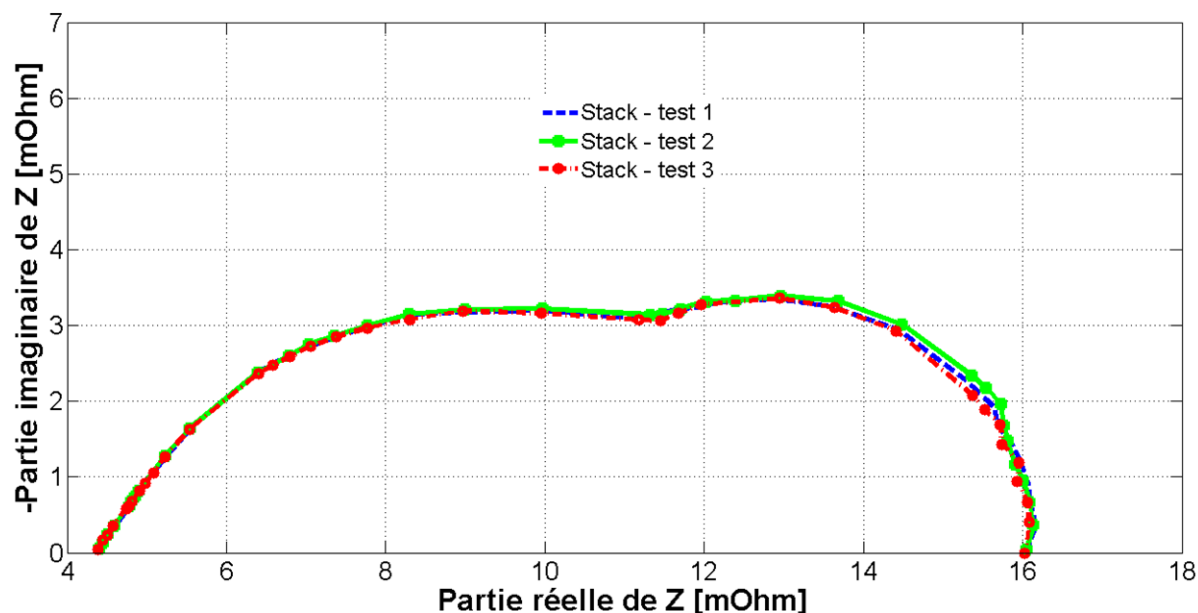


Figure II-3.2.2-2. Spectres d'impédance du générateur PàC.

En conclusion, les performances affichées par les cellules élémentaires de la PàC sont liées à la technologie de la PàC employée. Un appauvrissement même mineur en gaz réactif se traduit par une forte augmentation de l'arc basse fréquence. Ces conclusions coïncident parfaitement avec les résultats montrés dans la figure II-3.2.2-1.

On remarque aussi que les résistances haute fréquence des membranes croissent avec l'ordre de circulation du circuit fluide dans la PàC. Couramment appelé assèchement, ce phénomène traduit une insuffisance en eau dans la membrane. Ce « manque » d'eau peut provenir d'une humidification des gaz réactifs incorrecte, d'une production d'eau cathodique insuffisante ou d'une température de fonctionnement plus importante. Dans une PàC multi-

cellules, il n'est pas possible de réguler individuellement la température des cellules. En règle générale, on utilise la température du fluide caloporteur en sortie de la PàC pour maîtriser la température de la PàC. Cependant, cette stratégie n'évite pas forcément une surchauffe locale dans le générateur et dans une cellule. En effet, le fluide caloporteur perd de son efficacité à dissiper la chaleur au fur et à mesure qu'il traverse la PàC. Les résultats de la figure II-3.2.2-1 illustrent très bien ce fait.

3.3- Expérimentation sur un générateur 20 cellules.

3.3.1- Cas d'un système « stationnaire ».

Dans le cadre du projet DIAPASON, nous avons confronté notre système d'acquisition à un générateur PàC PEM composé de 20 cellules. Ce générateur est identique dans sa structure aux PàC mono et trois cellules, à l'exception près que la membrane est issue de la famille Primea Series 5510 du constructeur Gore. Les expérimentations et les essais par SIE ont été réalisés sur un banc de test dit Bi-piles de 1 kW développé en interne au laboratoire. Par rapport aux bancs qui permettent une caractérisation fine du générateur PàC, les fonctionnalités offertes par ce banc de test sont simplifiées et le nombre de capteurs réduit. Toutefois, les principaux paramètres physiques peuvent être contrôlés et mesurés dans le but de maximiser les performances du générateur [Gar06],[Har08-1]. Néanmoins, la simplification de l'architecture fluidique peut dans certains cas conduire à de très légères variations du point de fonctionnement (les régulations n'étant pas toujours aussi précises que sur un banc de caractérisation).

Comme nous l'avions déjà évoqué, très peu de travaux ont été entrepris sur la caractérisation de générateurs PàC comprenant une quantité de cellules élémentaires supérieure ou égale à 20 cellules. Dans leurs travaux [Yan07], Yan et al. ont étudié l'impédance d'un générateur composé de 20 cellules. Cependant, ils n'ont pas investigué le comportement des cellules élémentaires (individuellement). L'évaluation et le diagnostic de générateurs (ainsi que de ses cellules) de fortes puissance et tension sont toutefois d'importance capitale.

Les spectres d'impédance des figures II-3.3.1-1 et II-3.3.1-2 ont été relevés pour une température de fonctionnement de 30°C et pour un courant de polarisation de 15 A. Le circuit d'hydrogène est en mode fermé avec une purge toutes les 2 s. La PàC assure sa propre humidification. La plage de fréquence balayée est comprise entre 100 mHz et 5 kHz. Enfin, 10 points de mesure par décade ont été sélectionnés. La durée d'acquisition de l'ensemble des spectres est d'environ 90 minutes.

Comme nous pouvons le voir sur la figure II-3.3.1-1, une légère évolution de l'impédance du générateur complet est observable pour les fréquences basses. Toutefois, ces variations dans l'impédance de la PàC ne se traduisent pas par une modification irréversible

de l'état du système, mais par une variation cyclique de certains des paramètres, comme la température de fonctionnement. En effet, l'architecture du système de refroidissement s'apparente ici à celui d'un véhicule classique avec une commande simplifiée du type tout ou rien. La surveillance de la température a montré une variation cyclique (triangulaire) avec un gradient de température de 3°C environ. Malgré les oscillations mineures de la température de la PàC, nous pouvons considérer que le système était sur un point de fonctionnement stationnaire et que les variations dans l'impédance de la PàC peuvent être assimilées à des erreurs de mesure.

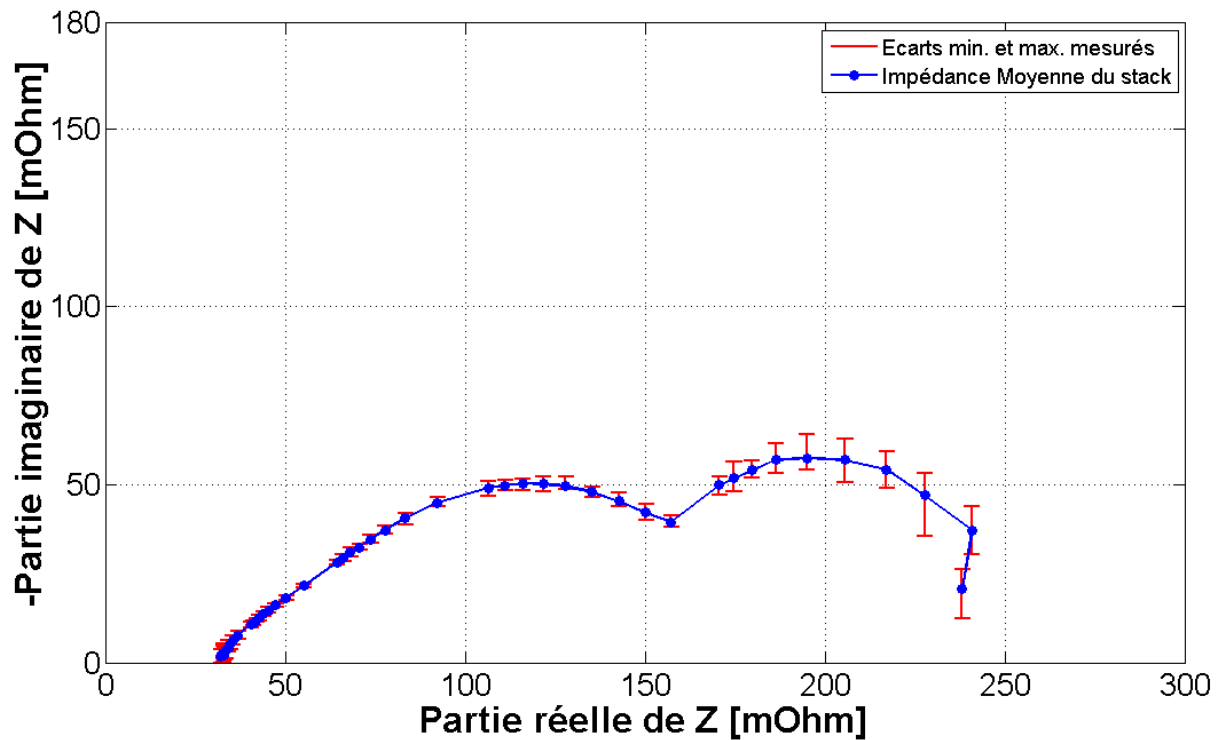


Figure II-3.3.1-1. Spectres d'impédance du générateur PàC.

A l'inverse, les impédances des cellules élémentaires présentées dans la figure II-3.3.1-2 montrent très clairement des comportements différents. Comme dans le cas des résultats obtenus avec le générateur 3 cellules, les différences dans le comportement des cellules sont clairement à imputer au design de la PàC.

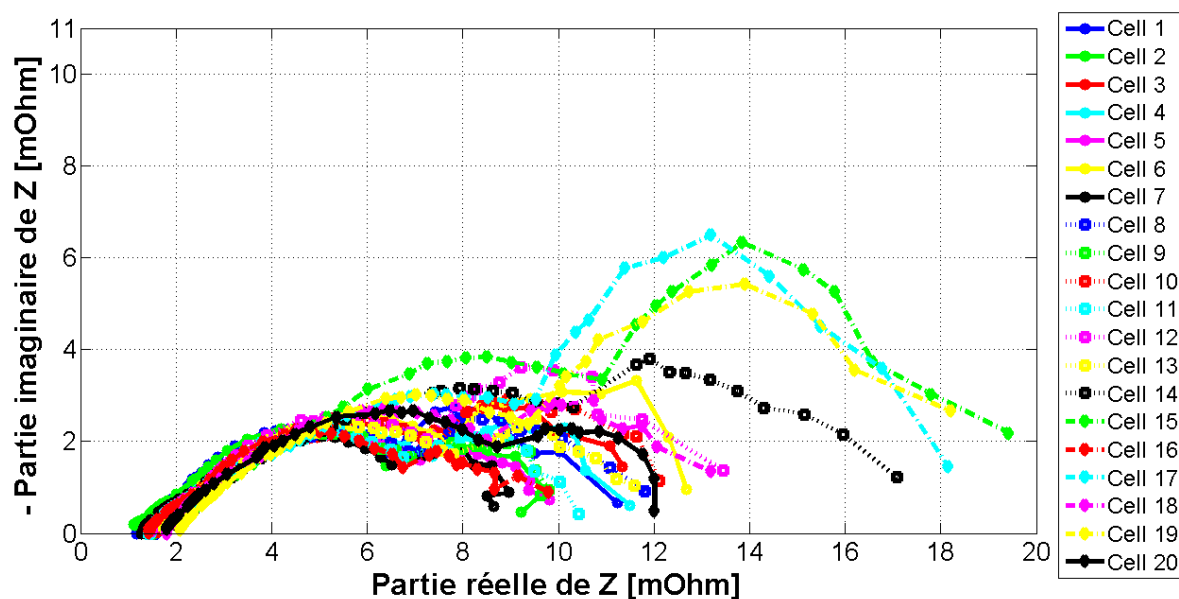


Figure II-3.3.1-2. Spectres d'impédance des cellules élémentaires.

Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, nous avons développé un modèle à base de circuits électriques équivalents. Ce modèle simple ne prend en compte que l'impédance de la cathode. Il est utilisé pour modéliser l'impédance du générateur ainsi que l'impédance des cellules élémentaires. Le modèle est composé de plusieurs éléments, d'une résistance (R_1) qui correspond à la résistance de la membrane, une impédance de Warburg (W) de diffusion finie, dont la relation mathématique est donnée par l'équation II-1.4.1-7. La membrane est ici modélisée par une simple résistance afin de traduire son comportement « linéaire » vis-à-vis de sa contenance en eau. L'impédance de Warburg est utilisée ici pour modéliser les phénomènes hautes fréquences tels que la capacité de double couche et le transfert de charges dans le support poreux de l'électrode [Mos07]. La résistance (R_2) et l'élément à phase constante (CPE) représentent le phénomène de diffusion de l'oxygène à basse fréquence. La relation de l'élément à phase constante est donnée dans l'équation II-1.4.1-6. Le choix de ce circuit électrique équivalent a été motivé par la forme des spectres d'impédance relevés. En règle générale l'impédance de Warburg est utilisée pour modéliser les phénomènes de diffusion finie et notamment ceux relatifs à l'oxygène. Toutefois, ce type de composant sert aussi à modéliser d'autres types de diffusion comme celle des protons dans la couche catalytique [Mos07]. Concernant la qualité des tracés, nous utiliserons et vérifierons que le coefficient de « chi-squared » présente une faible valeur. Le test de « chi-squared » représente le carré de la déviation standard entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par notre modèle.

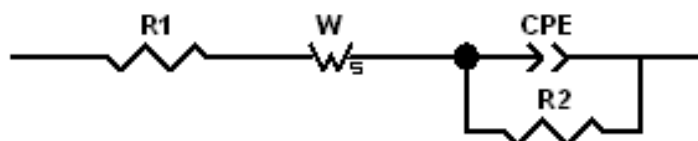


Figure II-3.3.1-3. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les impédances du générateur PàC

La figure II-3.3.1-4 montre l'évolution de trois des paramètres du circuit électrique équivalent. Comme nous pouvons le voir, les cellules les plus éloignées de l'entrée des gaz réactifs et du système de refroidissement ont un comportement anormal. La résistance de la membrane croît quasi-linéairement avec la position de la cellule dans la PàC. Cette constatation laisse à penser, malgré que les cellules soient en parallèle hydrauliquement vis-à-vis du circuit de refroidissement, que le fluide caloporteur perd de son efficacité tout au long de la PàC. La dernière cellule (20) possède une impédance de membrane presque deux fois supérieure à celle de la première cellule (1). A l'inverse, on observe une quasi linéarité des paramètres de diffusion (T_{CPE} et RW) pour les 13 premières cellules, puis une évolution rapide de leurs valeurs pour atteindre leurs asymptotes aux cellules 15 à 20. L'évolution des paramètres T_{CPE} et RW indique des problèmes de diffusion pour les cellules terminales.

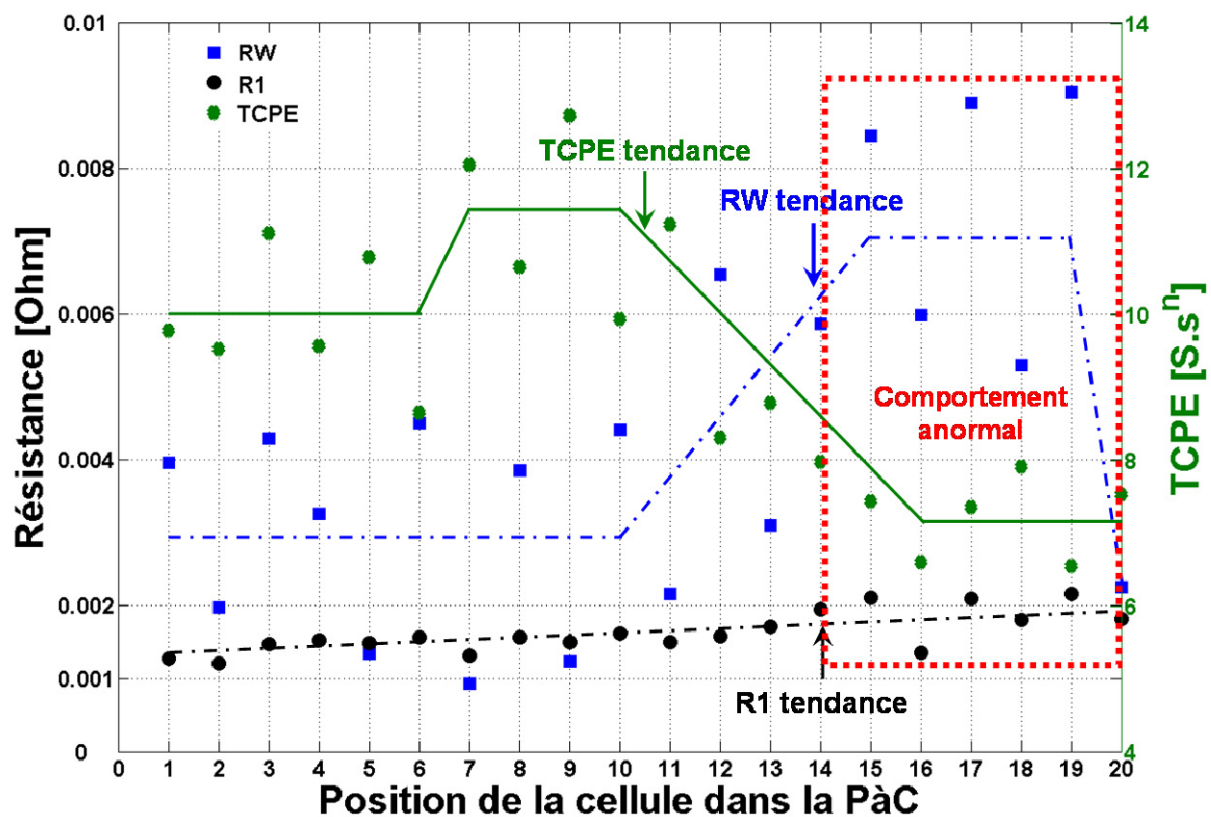


Figure II-3.3.1-4. Evolution des paramètres du modèle.

3.3.2- Cas d'un système non stationnaire.

Dans un deuxième essai, nous avons confronté le système de mesure à une PàC dont le point de fonctionnement évolue notablement au cours du temps d'acquisition des spectres d'impédance. Le générateur 20 cellules et le banc de test précédemment décrits sont réutilisés. Les expériences sont réalisées pour une température de fonctionnement de 40°C et un courant de polarisation de 25 A. Avec ce nouveau jeu de paramètre, les problèmes de refroidissement des cellules et de diffusion des gaz réactifs observés précédemment sont exacerbés.

Comme indiqué dans la figure II-3.3.1-5, on constate que l'impédance du générateur évolue notablement pendant le temps d'acquisition des spectres d'impédance. En regardant avec attention, nous pouvons remarquer que l'impédance de la PàC augmente proportionnellement avec le numéro du test et de ce fait avec le temps d'acquisition des spectres d'impédance. L'évolution de l'impédance de la PàC avec le temps (d'acquisition) montre que nous expérimentons un système non stationnaire. Il n'est donc pas possible de comparer directement l'impédance des cellules élémentaires entre elles.

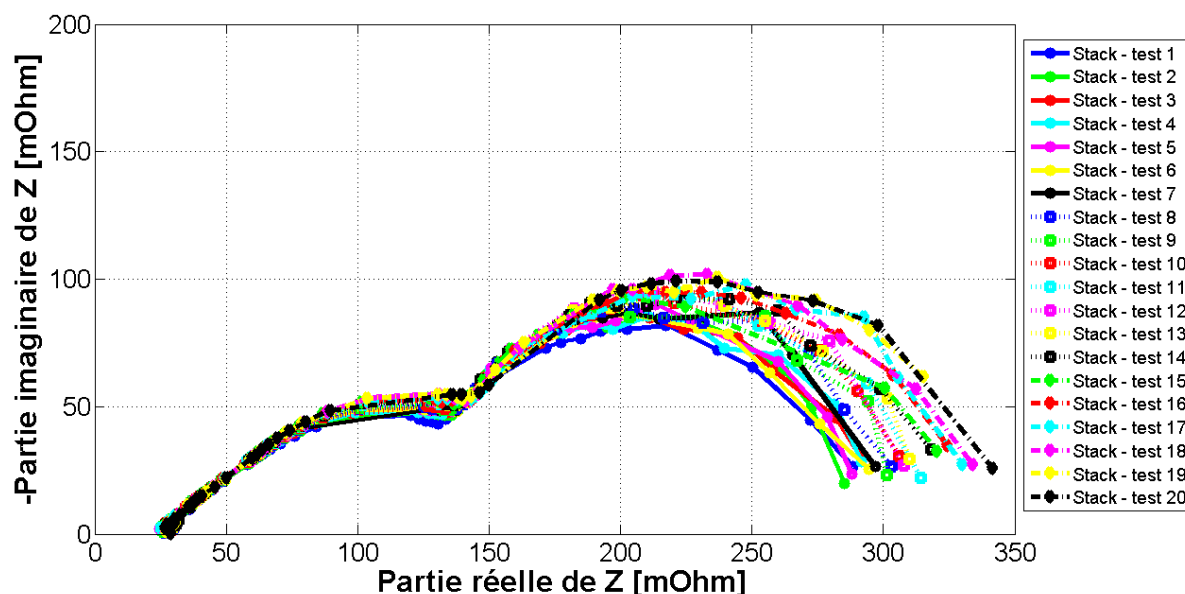


Figure II-3.3.1-5. Spectres d'impédance du générateur PàC relevés simultanément aux spectres sur chacune des cellules.

La figure II-3.3.1-6 nous montre des impédances plus importantes pour les cellules situées aux extrémités des entrées du circuit de refroidissement et des gaz réactifs. Néanmoins le point de fonctionnement ayant évolué sensiblement entre la mesure de l'impédance de la cellule 1 et celle de la cellule 20, il ne nous est pas possible de déterminer la raison des comportements anormaux de ces cellules.

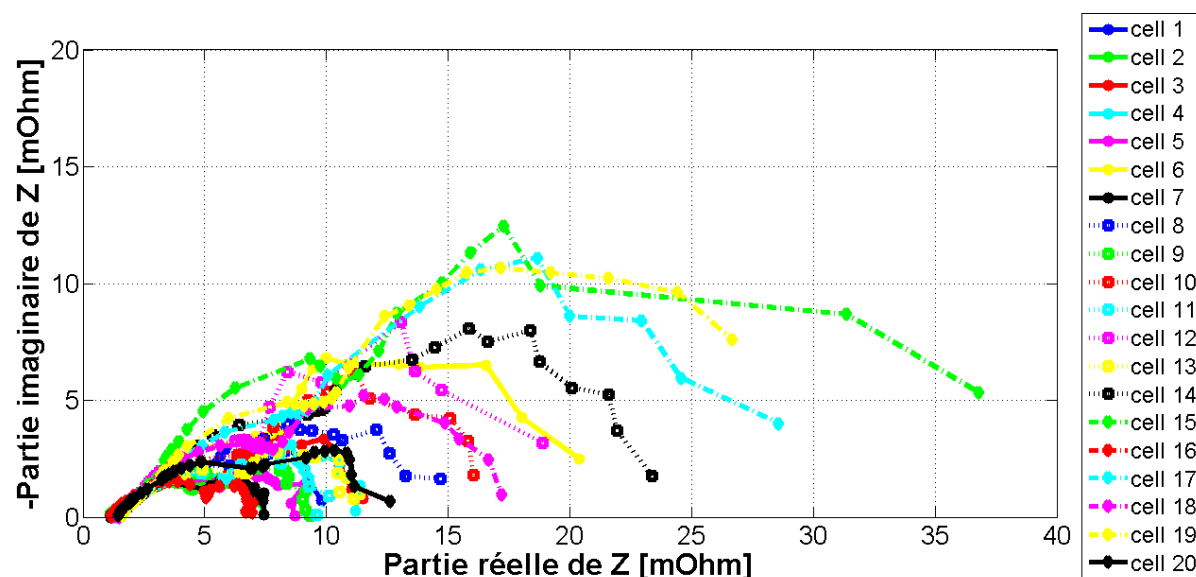


Figure II-3.3.1-6. Spectres d'impédance des cellules élémentaires.

Ce type d'expérience montre bien les limites actuelles du système de mesure développé. En effet, notre outil ne permet pas l'étude physique d'un système dont l'évolution est significative pendant la mesure. Plusieurs solutions permettraient de limiter ou de passer outre cette problématique. La solution la plus simple et la moins coûteuse serait d'utiliser une onde multi-fréquentielle, de type multi-sinus, triangulaire ou autre afin de réduire le temps de mesure et donc l'amplitude de la dérive. Toutefois, cette méthode ne permettrait de résoudre que partiellement le problème de non stationnarité du système. Une autre approche serait d'installer autant de voies de mesure qu'il y a de cellules dans la PàC. Cependant, le coût de cette approche rend quasiment impossible son emploi sur un générateur composé de nombreuses cellules élémentaires. En effet, une carte d'acquisition coûtant environ 2000 €, le coût (prohibitif) des cartes d'acquisition sur un générateur de 20 cellules reviendrait à 40000 €.

Conclusions et perspectives.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons énuméré les grands principes de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons introduit la définition de l'impédance tout en clarifiant les différences fondamentales entre résistance et impédance. Ensuite, nous avons mentionné les diverses familles de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les approches bruit blanc ou multi-sinus en régime linéaire permettent une diminution importante du temps d'acquisition. Cet atout est particulièrement intéressant pour les systèmes évoluant rapidement dans le temps, comme c'est le cas avec une défaillance survenant dans la PàC. Néanmoins cette approche nécessite une attention toute particulière sur la génération du signal ainsi que sur le processus permettant l'identification de l'impédance à une fréquence donnée. A l'inverse, la spectroscopie d'impédance

électrochimique linéaire à fréquence unique est plus simple à mettre en œuvre et la précision du résultat est supérieure. Toutefois, le temps d'acquisition nécessaire pour tracer le spectre d'impédance complet est beaucoup plus important que dans le cas de l'approche multi-sinus. Enfin, la dernière famille fait appel aux non-linéarités de la PàC ; se basant sur la SIE à fréquence unique, cette famille utilise un signal d'excitation de forte amplitude. Cette technique permettrait une meilleure distinction du type de défaut agissant dans la PàC. Néanmoins, la difficulté de cette approche réside dans la détermination mathématique et la signification physique des valeurs discriminantes. Dans ce travail, nous avons opté pour la SIE linéaire à fréquence unique tout en nous gardant la possibilité d'exploiter la SIE linéaire multi-sinus. Dans un troisième temps, nous avons énuméré les principales conditions de validité de la SIE linéaire à fréquence unique, à savoir : un système invariant dans le temps et linéaire. Nous avons aussi évoqué les contraintes engendrées par la PàC sur les moyens de mesure expérimentaux actuels. Nous avons constaté que les contraintes électriques appliquées sur les spectromètres d'impédance actuels ne correspondent pas aux besoins des générateurs PàC de forte tension. Enfin, nous avons conclu par une application importante qui découle de la SIE : la modélisation par les circuits électriques équivalents. Après une rapide revue des composants et de la technique de modélisation, nous avons évoqué le problème de l'unicité de la solution trouvée par les circuits électriques équivalents.

La deuxième partie de ce chapitre est axée sur le développement d'un moyen de diagnostic par SIE et répondant au cahier des charges d'un générateur PàC multi-cellules et (dirons-nous) haute tension. Le choix de l'architecture permet une caractérisation électrochimique de la PàC dans d'excellentes conditions et avec une précision accrue. Une attention toute particulière portée au développement de la partie logicielle et au choix des composants nous permet d'obtenir des performances dignes des meilleurs spectromètres d'impédance disponibles sur le marché et pour un prix bien inférieur (20 k€). De plus, les fonctionnalités offertes par le système d'acquisition nous permettent de l'adapter sur l'ensemble des bancs de caractérisation du FC LAB. Enfin, le système reste évolutif et pourra permettre :

- l'introduction de nouvelles techniques de mesure par SIE dont notamment l'approche multi-sinus, mais aussi des approches plus exotiques comme des signaux d'excitations triangulaires ou carrés.
- l'adjonction de voies de mesures supplémentaires permettant l'acquisition de 93 voies par châssis PXI.
- l'acquisition simultanée de sept spectres d'impédance.
- l'implantation de stratégies de diagnostic idoines.

Enfin, nous avons conclu ce chapitre par la validation du système d'acquisition ainsi que par sa mise en œuvre expérimentale pour la caractérisation de générateurs multi-cellules. Dans un premier temps, nous avons pu constater que les spectres d'impédance relevés à l'aide du système de mesure développé concordaient avec les mesures effectuées par un spectromètre d'impédance commercialisé (sur le marché). Par la suite, nous avons caractérisé le comportement individuel des cellules de générateurs 3 cellules et 20 cellules. Nous avons pu observer que le système de mesure permettait de réaliser une expérimentation par SIE sur des générateurs comprenant un nombre important de cellules. Sur un plan plus quantitatif, nous avons remarqué une large disparité dans les impédances des cellules unitaires. Nous avons pu conclure que les cellules les plus éloignées de l'entrée des gaz réactifs ou du système de refroidissement souffraient d'un appauvrissement mineur en gaz réactifs ainsi que d'un échauffement anormal.

Comme nous l'avions évoqué dans le premier chapitre de ce travail, le diagnostic doit permettre l'isolation et la détermination du défaut. La SIE nous a permis de mettre en évidence les comportements singuliers des cellules terminales du générateur PàC. Des renseignements sur la ou les causes de défaillances ont été par la suite obtenus grâce à un circuit électrique équivalent.

Néanmoins, pour assurer un meilleur diagnostic de la PàC, il paraît judicieux de connaître l'état physique du système et de ses composants après la défaillance de ceux-ci dans l'optique de leur éventuel remplacement. Si la SIE permet de traduire l'état de certains des composants de la PàC, cette technique rencontre néanmoins des limites dans la détermination de l'intégrité physique de la membrane et de la surface active réellement disponible aux électrodes. Toutefois, la SIE permet au travers de l'arc capacitif lié à la cinétique de réduction de l'oxygène de donner une information qualitative ou comparative entre deux expériences identiques (durant une campagne d'expérience visant le vieillissement de la PàC par exemple) sur la surface active. D'autres méthodes électroanalytiques complémentaires à la SIE permettent de déterminer l'état de la membrane et de la couche catalytique. Ces techniques feront l'objet du troisième chapitre de cette thèse.

CHAPITRE 3

Méthodes de diagnostic pour la détection et la caractérisation de cellules défaillantes dans un générateur. Application aux membranes percées et à l'étude des surfaces électrochimiques.

Le passage de gaz réactifs au travers de la membrane échangeuse de protons est une des principales causes de la réduction de la durée de vie des PàC de type PEM [Che07-2]. En effet, et comme il en a déjà été fait mention, le passage de molécules de dihydrogène au sein de la membrane peut provoquer des réactions parasites (non productrices d'énergie électrique) qui endommagent structurellement la membrane. Dans le second chapitre de ce manuscrit, nous avons énuméré les intérêts de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) pour une application diagnostic dans le domaine des générateurs PàC. Cependant, et malgré l'obtention de nombreuses informations physiques sur le système étudié, la SIE ne permet pas d'obtenir des renseignements suffisants pour juger de l'intégrité structurelle de la membrane. Il est donc crucial de mettre en place des moyens expérimentaux qui permettent de caractériser la perméabilité d'une membrane dans une PàC mono ou multi-cellules. Certaines techniques dites électroanalytiques issues de l'électrochimie permettent de caractériser l'étanchéité de la membrane, c'est le cas de la Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL). Les mesures voltammétriques sont basées sur la mesure du flux de courant faradique résultant de la réduction ou de l'oxydation des gaz réactifs présents aux électrodes anodique ou cathodique sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiels entre ces mêmes électrodes. Ces techniques ont été massivement employées pour caractériser ou diagnostiquer l'état structurel de la membrane [Ram04], [Son05], [Cle03], [Liu01-1], [Ram05]. Mais aussi pour assurer l'analyse structurelle des matériaux composant les batteries [Wan03] et les supercondensateurs [Con02]. Néanmoins l'utilisation de la VBL s'est restreinte à l'étude de générateurs ne comprenant qu'une seule cellule.

Une méthode permettant de qualifier la perméabilité d'une cellule (joint et membrane) a été développée au laboratoire FC LAB [Tia08],[Tia09]. Cette méthode appelée « Test du créneau de gaz réactifs » permet d'identifier les cellules défaillantes au sein d'une PàC composée de plusieurs cellules élémentaires. Toutefois, elle ne permet pas de préciser si c'est un joint ou une membrane qui est en défaut.

Ces deux méthodes de caractérisation feront l'objet de la première partie de ce chapitre. Nous détaillerons pour chacune des techniques le principe de fonctionnement et la mise en œuvre pour le diagnostic de PàC. Des résultats expérimentaux issus d'essais sur mono-cellule et multi-cellules seront présentés. Enfin, nous évoquerons une approche développée au Paul Scherrer Institute (PSI) permettant aussi de déterminer le taux de fuite d'une membrane PEM.

Pour compléter l'étape de diagnostic, il serait utile d'obtenir des informations sur la surface électroactive réelle des cellules. Celle-ci peut être obtenue en appliquant une autre technique électroanalytique appelée Voltammétrie Cyclique (VC). De nombreuses études scientifiques ont utilisé cette méthode pour caractériser la capacité électrochimique d'une électrode à produire de l'énergie électrique [Osz05],[Tic88],[Kop03],[Wan05]. La détermination de la surface électrochimique réellement active est intéressante pour le diagnostic de PàC car elle permet de quantifier la perte de platine et/ ou de carbone par rapport à une mesure de référence. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de cette méthode. Son principe de fonctionnement ainsi que la présentation de résultats expérimentaux seront exposés.

Enfin, nous achèverons ce chapitre en concluant sur l'intérêt de ces techniques de caractérisation pour le diagnostic temps réel de la PàC.

1- Méthodes d'identification des membranes défaillantes (ruptures, déchirures, craquelures, perforations, trous).

Les dégradations mécaniques sont considérées comme des causes principales de défauts à court terme sur les générateurs PàC [Wu08-1],[Mey06]. Ces défaillances se matérialisent par la rupture de la membrane ou par l'apparition de déchirures, de craquelures, de perforations ou de trous sur/ dans la membrane. L'origine de ces défauts ainsi que leurs conséquences sur la PàC étant différentes, il convient de définir dans un premier temps chacun de ces termes.

Dans ce travail, nous entendons par le terme «**rupture**» une séparation de la membrane en plusieurs sous-éléments (visibles à l'œil nu). La rupture de la membrane se caractérise par une incapacité du système à produire de l'énergie électrique, ainsi que par un échange mutuel important des gaz réactifs dans leurs compartiments. Il va sans dire que ce

défaut est dangereux pour la sécurité des personnes et des biens. L'origine de ce défaut provient en règle générale d'une mauvaise utilisation du système par l'opérateur. Le remplacement de la membrane s'avère indispensable.

Le terme de « **déchirure** » indique une rupture partielle (limitée dans l'espace) de la membrane. Dans le cas d'une déchirure, les performances électriques de la PàC diminuent de façon conséquente, mais son fonctionnement en mode dégradé reste possible. Un échange plus ou moins conséquent de gaz réactifs (équivalent à une diminution de la pression de plusieurs mbar/min) entre les compartiments anodique, cathodique est possible. Comme pour la rupture, le mélange de gaz réactifs dans le cas d'une déchirure reste dangereux. La déchirure est la suite logique des phénomènes de craquelures de la membrane. Une déchirure de la membrane peut aussi survenir dans des conditions anormales de fonctionnement de la PàC (gradient de pression élevé sur la membrane).

Les phénomènes de « **craquelures** » de la membrane reflètent son usure naturelle ainsi que ses malformations lors de sa fabrication [Hua06]. Les performances électriques de la PàC sont sensiblement réduites mais restent proches des performances optimales. Situées de part et d'autre sur la surface de la membrane, les craquelures augmentent légèrement le débit de gaz réactifs qui traversent la membrane (quelques mbar/min). L'apparition de craquelures dépend fortement des conditions opératoires appliquées à la PàC ainsi que de l'âge de la membrane.

Les « **perforations** » de la membrane correspondent à un phénomène de dégradation non naturelle se produisant en surface de la membrane et invisible à l'œil nu. La plus grande contribution aux perforations de la membrane est à mettre au titre de l'imprégnation forcée des nano-grains de catalyseur situés sur les électrodes dans la membrane [Wu08-1]. L'enfoncement du catalyseur dans la membrane est provoqué par l'assemblage même de la PàC (couple de serrage), ainsi que par les conditions opératoires, notamment hygrométriques appliquées à la PàC. L'effet des perforations sur les performances électriques de la PàC est habituellement difficile à déceler [Wu08-1]. Cependant, leurs effets au cours du temps deviennent plus prononcés en provoquant notamment d'autres dégradations dans la membrane (notamment des trous). Concernant la perméabilité de la membrane, la présence de perforations augmente sensiblement le débit « naturel » de gaz réactif qui arrive à traverser la membrane (plusieurs $\mu\text{mol/s}$).

Le polymère utilisé pour la fabrication des membranes de type PEM étant de nature poreuse, la présence de « **trous** » (porosité) à l'échelle nanoscopique permet à une faible quantité de gaz réactifs de traverser la membrane. D'après [Ina06],[Che07-2], le défaut lié à la perméabilité de la membrane serait responsable d'une baisse de 1 à 3% du rendement électrique. Néanmoins, le passage conjoint de dihydrogène et de dioxygène en très faibles quantités (quelque $\mu\text{mol/s}$) à travers la membrane rend la réaction directe des deux gaz réactifs possible dans celle-ci. Cette réaction généralement exothermique induit des points

chauds dans la membrane qui la détruisent [Sch08]. Les perforations et trous créés par ces points chauds permettent un débit plus important des gaz à travers la membrane qui à son tour crée des perforations supplémentaires. Ce cycle destructeur conduit à plus ou moins court terme à la rupture mécanique de la membrane.

1.1- Méthodes basées sur le gradient de pression anode/ cathode.

La vérification de l'étanchéité des compartiments d'un générateur PàC est une étape importante avant sa mise en service sous gaz réactifs. Par sécurité, il convient de vérifier que l'ensemble des compartiments (anode, cathode et circuit de refroidissement) sont étanches entre eux et envers le milieu extérieur.

La méthode la plus utilisée à ce jour se base sur l'application d'un gradient de pression de part et d'autre de la membrane [FCT]. Cette méthode est systématiquement employée par les sociétés qui assemblent les PàCs afin de caractériser leurs taux de fuite admissibles en gaz. Ce seuil plus ou moins empirique (oscillant de quelques mbar/min à une dizaine de mbar/min en fonction de la taille de la PàC) définit la capacité des composants de la PàC à isoler ses compartiments.

Ce test est destiné à détecter les membranes présentant une dégradation importante (rupture, déchirure, craquelure) ainsi que des joints d'étanchéités défectueux. Cette méthode est mise en œuvre en l'absence de gaz pouvant réagir entre eux ou avec l'air ambiant. En règle générale, on emploie de l'air ou de l'azote.

Le principe de cette méthode est relativement simple. Néanmoins, sa mise en œuvre expérimentale s'avère contraignante et longue. Dans un premier temps, il convient de purger l'ensemble des compartiments de la PàC avec un gaz inerte. Puis, dans un deuxième temps, de pressuriser l'ensemble des compartiments du générateur à des valeurs différentes. Il faudra veiller à ce que le gradient de pression appliqué à la membrane ne dépasse pas les tolérances du constructeur. Enfin, les compartiments de la PàC doivent être cloisonnés de leurs alimentations en gaz.

On considère qu'il y a un défaut d'étanchéité sur la PàC lorsque les pressions mesurées dans au moins deux des compartiments s'équilibrent rapidement ou lorsque la pression à l'intérieur d'un ou plusieurs des compartiments chute rapidement jusqu'à la pression du milieu ambiant. Avec les 3 compartiments de la PàC et le milieu ambiant, il est possible de discerner de nombreux types de fuites (anode → cathode, anode → circuit de refroidissement, anode → milieu ambiant, cathode → anode...). Par ailleurs, différentes fuites peuvent être en compétition (effets combinés). Toutefois, dans certaines conditions, une fuite avérée dans le sens « anode → cathode » pourrait ne pas exister dans le sens « cathode → anode ». Ce type de défaillance assez rare, mais envisageable [Tia08], montre bien toute la

difficulté de cette méthode pour déceler et quantifier un défaut d'étanchéité. Pour vérifier l'ensemble des nombreuses possibilités de fuites, il est nécessaire de sur-pressuriser tour à tour l'un des 3 compartiments de la PàC.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'il n'est pas possible d'identifier la cellule en cause lors d'un défaut d'étanchéité interne ou externe. Néanmoins, il est possible de localiser rapidement l'endroit précis d'une fuite externe à l'aide d'eau savonnée ou en plongeant la PàC dans de l'eau et en observant la présence de bulles.

Pour illustrer cette méthode, nous avons employé un générateur trois cellules dont une cellule présente un défaut de perméabilité important. Avec le test du gradient de pression, nous avons été capables de déterminer que la fuite s'écoulait entre le comportement anodique et cathodique (voir figure III-1.1-1).

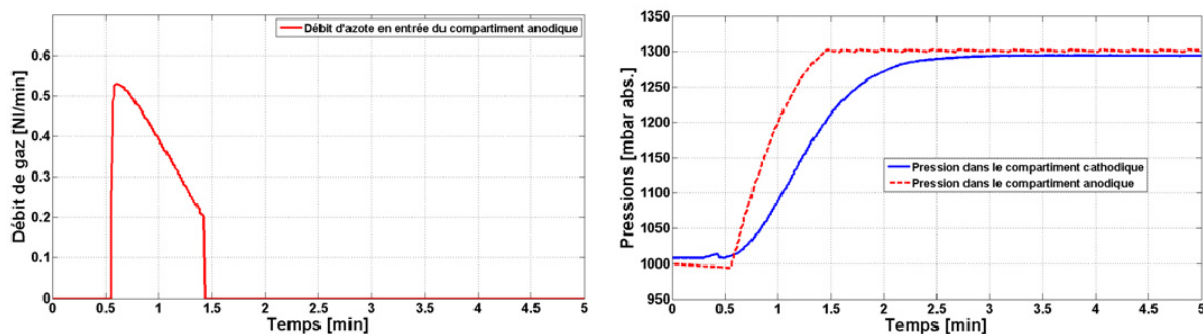


Figure III-1.1-1. Application de la méthode du gradient pression pour la détection d'une fuite anode/ cathode sur un générateur composé de 3 cellules (surpression à l'anode).

1.2- Test en pression couplé à des mesures électriques à vide.

La supervision de l'état physique de la membrane a fait l'objet de nombreuses études et le développement d'outils permettant de refléter sa perméabilité est inévitable. La majorité des techniques développées à ce jour utilise des gradients de pressions comme vecteurs discriminants entre une membrane ayant un bon état de santé et une membrane dégradée. Néanmoins, le principal inconvénient des méthodes pressiométriques réside dans leur relative complexité expérimentale. En effet, il est impératif d'alimenter l'ensemble des compartiments de la PàC (anode, cathode et circuit de refroidissement) avec un couple de gaz qui n'interagit pas et de cloisonner ces mêmes compartiments à des pressions différentes. Il est nécessaire aussi de répéter ce test plusieurs fois afin de vérifier l'étanchéité (interne et externe) de chacun des compartiments. De plus, ce test ne permet pas d'identifier la ou les cellule(s) défaillantes dans le générateur.

Ces difficultés pourraient néanmoins être contournées en optant pour des outils de diagnostic utilisant des mesures électriques. Dans ce travail, une technique utilisant les mesures électriques à vide a été développée. L'avantage indéniable de cette méthode est qu'elle permet d'identifier la ou les cellule(s) défaillantes dans le générateur PàC [Tia08], [Tia09]. En outre, il n'est pas nécessaire de purger, cloisonner et pressuriser les compartiments de la PàC. Le test s'effectue en ligne (sans modification de l'installation fluide) et dans les systèmes PàC embarqués. L'inconvénient réside dans l'utilisation de gaz réactifs (air/H₂).

1.2.1- Principe de la méthode.

Le risque d'un mélange oxygène-hydrogène dans une PàC dégradée doit être considéré. La méthode que nous proposons et qui utilise les gaz réactifs pour juger de l'intégrité physique de la membrane peut présenter un risque lors de sa mise en œuvre. Néanmoins des règles d'utilisation permettent de limiter le danger.

Pour réaliser expérimentalement ces tests, trois étapes sont nécessaires. Dans un premier temps, il est préférable de porter la PàC à une température constante basse et régulée au cours de l'expérimentation afin de limiter les effets possibles de points chauds causés par une réaction entre hydrogène et oxygène. Dans un second temps, la PàC doit être déconnectée de toute charge électrique et alimentée en gaz réactifs (dihydrogène, air) pendant une durée assez courte (quelques secondes) mais suffisamment longue pour remplir les compartiments anode/ cathode de la PàC.

Pour réduire le risque d'une réaction exothermique directe entre l'hydrogène et l'oxygène contenu dans l'air, il est conseillé de suralimenter la cathode en air, tout en respectant le gradient de pression maximal applicable à la membrane. En toute logique, la présence de gaz réactifs de part et d'autre de la membrane doit faire augmenter la tension aux bornes de la ou des cellule(s) pour atteindre des valeurs à vide proches de 0.95 V (pour une PàC de type PEM à 80°C). Une fois que l'ensemble des cellules a atteint ces niveaux de tensions à vide, il suffit d'arrêter soudainement les débits d'hydrogène et d'air. Il est possible et fortement conseillé de ne stopper que le débit d'hydrogène (surtout sur les générateurs de forte puissance). De ce fait, si une partie de l'hydrogène traverse la ou les membranes du générateur, le brassage des compartiments cathodiques avec un débit d'air important permet de limiter le risque de réaction entre gaz réactifs. Néanmoins, si la « fuite » de gaz réactif est localisée entre la cathode et l'extérieur (hors anode), il faudra alors arrêter le débit d'air.

Pour détecter quelles cellules sont défaillantes dans la PàC, il suffit de surveiller l'évolution de la tension à vide en fonction du temps après la coupure des gaz réactifs. La surveillance des tensions à vide est capable de renvoyer des informations importantes sur l'intégrité physique de la membrane ou des joints de la cellule. En effet, pour un courant électrique nul et après une coupure du débit d'hydrogène, une cellule ayant un bon état de

santé est capable de conserver sa valeur de tension à vide durant au moins 1 min grâce au réservoir tampon d'hydrogène présent dans le compartiment et dans l'électrode. Le temps de maintien au potentiel à vide ainsi que sa valeur dépendent de la quantité d'hydrogène qui a été stockée dans les compartiments anodiques. Après un certain laps de temps, les tensions cellules vont évoluer lentement jusqu'à converger vers une valeur proche de 0 V. Cependant, la constante de temps de chacune des cellules pour atteindre une tension proche de 0 V est différente et dépend globalement de l'état de santé de la membrane/ cellule. La figure III-1.2.1-1 illustre l'évolution des tensions à vide des cellules sur un générateur composé de 3 cellules après une coupure des gaz réactifs.

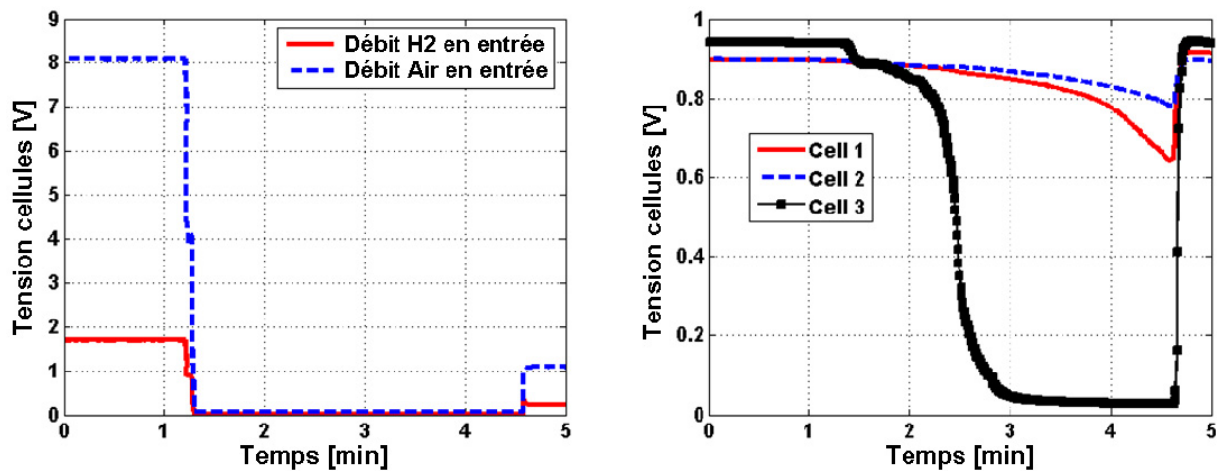


Figure III-1.2.1-1. Illustration d'une fuite anode/ cathode sur un générateur 3 cellules.

Les résultats de la figure III-1.2.1-1 montrent que la cellule n° 3 possède une tension à vide supérieure par rapport aux deux autres cellules lorsque le générateur est alimenté en réactifs. Toutefois, après l'arrêt des gaz réactifs, la tension de la cellule n° 3 chute rapidement pour atteindre une valeur proche de 0V, une minute seulement après l'arrêt des gaz réactifs. A l'inverse, les tensions à vide des cellules n°1 et 2 montrent une meilleure tenue dans le temps. Le comportement singulier de la cellule n° 3 suggère que le volume d'hydrogène contenu dans le compartiment anodique a été consommé plus rapidement que pour les deux autres cellules. Une consommation rapide du volume contenu dans le réservoir tampon de la cellule n° 3 entraîne une chute rapide de sa tension à vide. Il est possible de corréler l'affaissement de la tension à vide de la cellule n° 3 avec l'équation mathématique de la tension de Nernst (voir équation III-1.2.1-1).

$$E_{Theor}^{OCV} = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(P_{H2\text{electrode}} \cdot \sqrt{P_{O2\text{electrode}}} \right) \quad (\text{Equation III-1.2.1-1})$$

Avec,

E_{Theor}^{OCV} : le potentiel à vide théorique, en V,

E^0 : le potentiel thermodynamique réversible, en V.

Ainsi lorsque l'hydrogène s'écoule vers l'extérieur ou dans un compartiment autre que l'anode, il en résulte une diminution de la pression partielle de l'hydrogène et de ce fait une diminution logarithmique de la tension à vide théorique.

Un modèle permettant l'analyse expérimentale des résultats présentés en figure III-1.2.1-1 a été développé au FC LAB et présenté dans [Tia08].

La raison de cette consommation excessive en hydrogène peut avoir différentes causes : une perméation de l'hydrogène à travers la membrane à cause (rupture, déchirures, craquelures, perforations, trous) ou à travers un joint d'étanchéité endommagé. Nous avons écrit précédemment que cette méthode permettait de détecter la ou les cellule(s) défaillante(s). Cependant cette technique ne permet pas de déterminer si c'est un joint d'étanchéité ou une membrane qui est en cause.

Cette méthode est particulièrement adaptée pour détecter les cellules qui présentent des défauts d'étanchéité (membrane et/ ou joints) minimes, lesquels entraînent le plus souvent le mélange d'une faible quantité de gaz réactifs (déchirures, craquelures ou perforations).

L'un des inconvénients majeurs de cette méthode réside dans l'impossibilité d'analyser une membrane ayant subi une rupture. En effet, la quantité importante de gaz réactifs susceptible de réagir présente un risque tant pour l'utilisateur que pour le matériel en lui-même.

Deux autres inconvénients peuvent être mentionnés pour cette technique. Premièrement, il n'est pas possible d'analyser une membrane présentant des dégradations minimes comme des porosités. Contrairement au défaut de rupture, la présence de trous (porosités) dans la membrane ne provoque pas le passage de débit de gaz réactif sensible dans celle-ci. De ce fait, la chute des tensions cellule provoquée par la consommation rapide d'un des deux gaz réactifs est lente et non discriminante.

D'un point de vue expérimental, la réalisation de variations dynamiques à fortes amplitudes sur le débit de gaz réactifs constitue une difficulté sur les systèmes embarqués de forte puissance électrique. Cette difficulté dépend en particulier de l'architecture fluidique retenue au niveau du système PaC [Tia08].

Pour remédier à ce problème, une variante de la méthode précédente a été proposée. Cette variante a été appliquée sur un générateur d'une puissance électrique de 5 kW et composé de 42 cellules.

Comme pour la méthode précédente, nous avons couplé deux types de grandeurs physiques : des valeurs électriques à vides (les tensions cellules) et des mesures fluidiques (pressions air et hydrogène) en amont de la PaC. La figure III-1.2.1-3-A montre le profil des

pressions air et hydrogène qui a été employé pour détecter les cellules défaillantes dans le générateur 5 kW. On remarquera que des gradients de pressions modérés (≈ 5 à 6% de P_{relatif}) sont appliqués à la membrane.

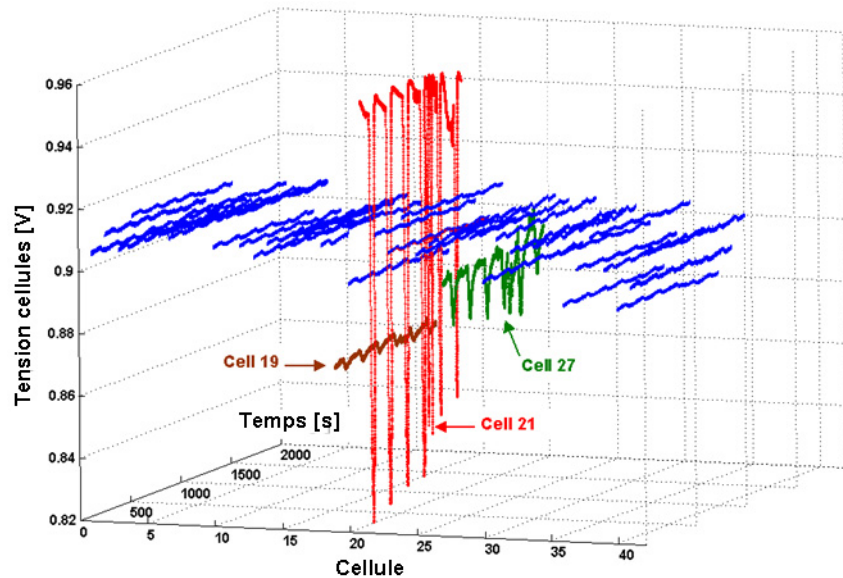


Figure III-1.2.1-2. Evolution des tensions cellules en fonction du profil de pression appliqué.

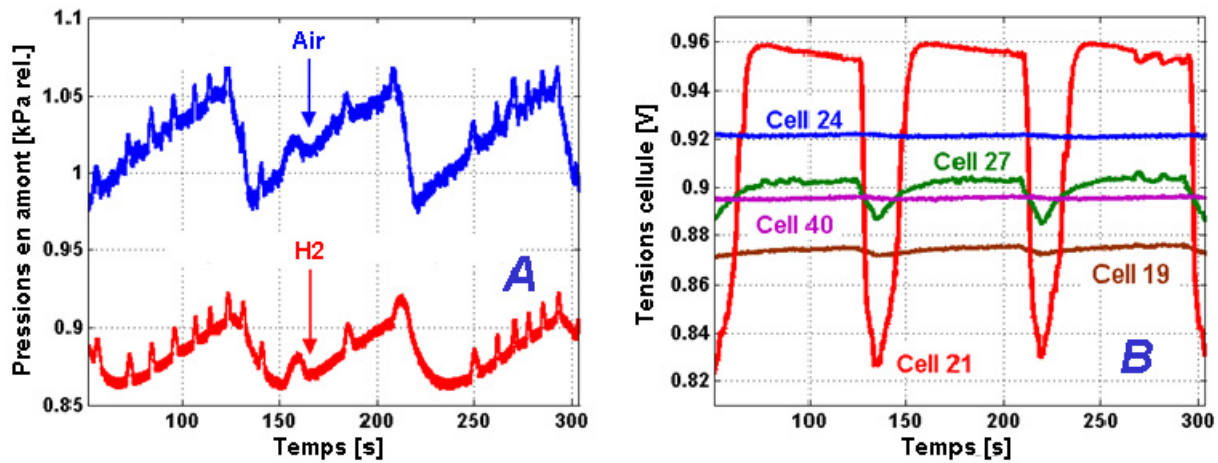


Figure III-1.2.1-3. A) Profil des pressions appliquées en entrée de la PàC, B) Impacts sur quelques tensions cellules (Zoom figure III-1.2.1-2).

Le résultat de l'application de ce profil apparaît sur les figures III-1.2.1-3 et III-1.2.1-2. En analysant les données collectées, on observe que le profil de pression a des répercussions différentes sur la tension à vide de certaines cellules (cellule n°19, cellule n°21 et cellule n°27). Pour la plupart des cellules à l'exception des cellules n°19, 21 et 27, la tension à vide des cellules ne présente pas de fortes variations lorsque le profil de pression est appliqué à la PàC. La cellule n°19 montre une tension à vide relativement stable mais inférieure en amplitude par rapport aux autres cellules. Le comportement de la cellule n°19 peut s'expliquer par différents facteurs : un processus de fabrication des cellules qui ne permet pas de reproduire à l'identique plusieurs cellules, l'assemblage manuel du générateur.

A l'inverse, les cellules n°21 et 27 montrent des oscillations importantes (anormales) et qui correspondent temporellement au profil de pression appliqué. Ces comportements sont relatifs à des cellules présentant un défaut d'étanchéité important.

1.2.2- Application sur un générateur 20 cellules.

Nous avons appliqué la méthode du « Test en pression couplé à des mesures électriques à vide » sur la PàC composée de 20 cellules et qui a été précédemment testée par spectroscopie d'impédance électrochimique (cf. chapitre 2). Le générateur utilisé a notamment servi auparavant à un essai sur plusieurs centaines d'heures. De ce fait, chacune des cellules a subi un vieillissement prononcé mais distinct.

Les mesures relevées par SIE sur ce générateur (cf. chapitre 2) indiquaient que les cellules n°14, 15, 17 et 19 avaient des performances inférieures à celles des autres cellules. Des problèmes de diffusion couplés à des phénomènes d'assèchement semblent être les raisons qui expliquent leurs comportements singuliers.

Des caractérisations statiques réalisées par courbes de polarisation indiquaient toujours des performances minorées pour les cellules n°14, 15, 17 et 19.

Enfin, la mesure des tensions à vide montre des écarts importants. Dans la figure III-1.2.2-1, nous pouvons observer que les cellules n°1 et 2 présentent des potentiels à vide supérieurs d'environ 20 mV par rapport à la majorité des tensions à vide des autres cellules. A l'opposé, les cellules n°14 et 15 ont des potentiels à vide de 15 mV inférieurs aux cellules moyennes.

L'ensemble des mesures laisse à penser que les cellules localisées le plus loin des entrées de gaz réactifs du générateur, notamment les cellules n°14 et 15, présentent des dégradations physiques plus conséquentes.

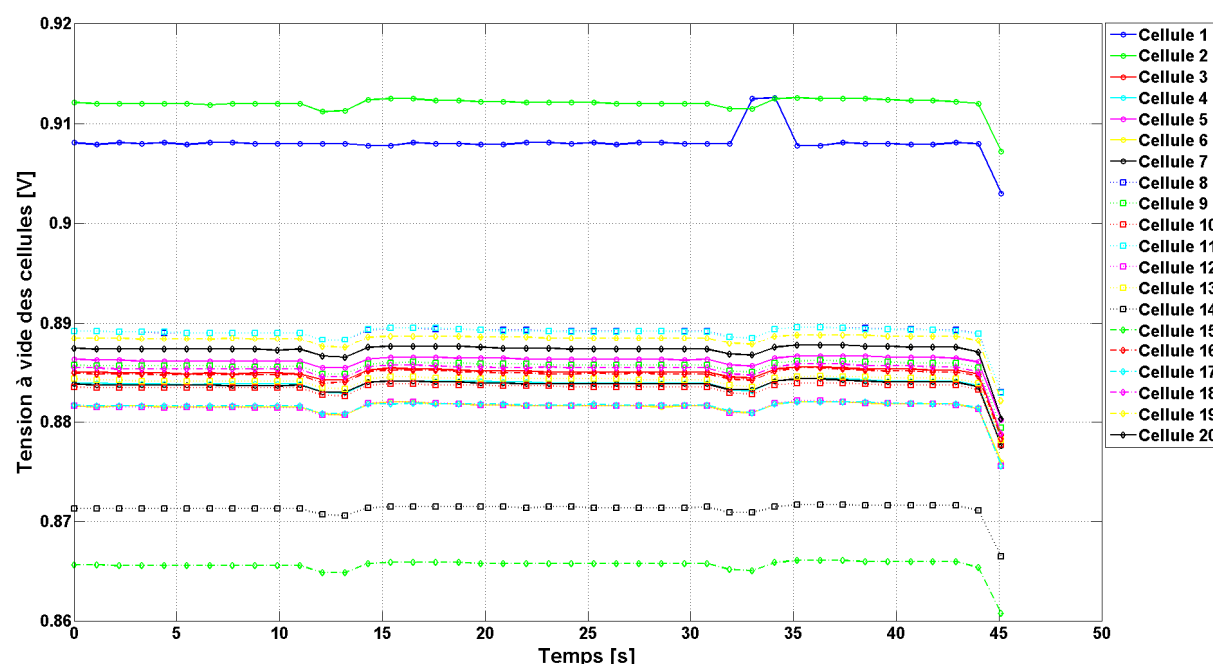


Figure III-1.2.2-1. Tensions à vide relevées pour l'ensemble des cellules de la PàC.

Néanmoins, à ce stade, il n'a pas été possible de statuer sur le ou les éléments défaillants dans le générateur. En appliquant la méthode décrite ci-dessus (Test du créneau de gaz réactifs), les résultats de la figure III-1.2.2-2 ont permis de démontrer que les cellules n°6 et 14 consomment plus rapidement leurs réserves de gaz réactifs. Il est possible de distinguer trois groupes parmi les cellules. Le premier groupe inclut les cellules n°6 et 14 ; le second groupe comprend la majorité des cellules dont la moyenne se rapproche de celle de la cellule n°3, enfin le dernier groupe englobe les cellules de début et de fin du générateur (cellules n°1, 2, 19, 20). En prenant comme potentiel de référence 0,4 V (seuil défaut cellule appliqué habituellement sur banc d'essai avec ce type de PàC), on constate une différence importante sur le temps de passage au potentiel de référence par les tensions cellules. Le premier groupe atteint la tension de 0,4 V environ 2 minutes avant le second groupe et environ 4 min et 30 secondes avant les cellules situées aux extrémités de la PàC.

Nous pouvons aussi observer un comportement particulier pour la cellule n° 15. En effet, après la coupure des gaz réactifs, le potentiel de cette cellule est la première à chuter et cela, de façon conséquente. Cependant, le temps nécessaire pour atteindre le potentiel de référence reste dans la moyenne de la plupart des cellules.

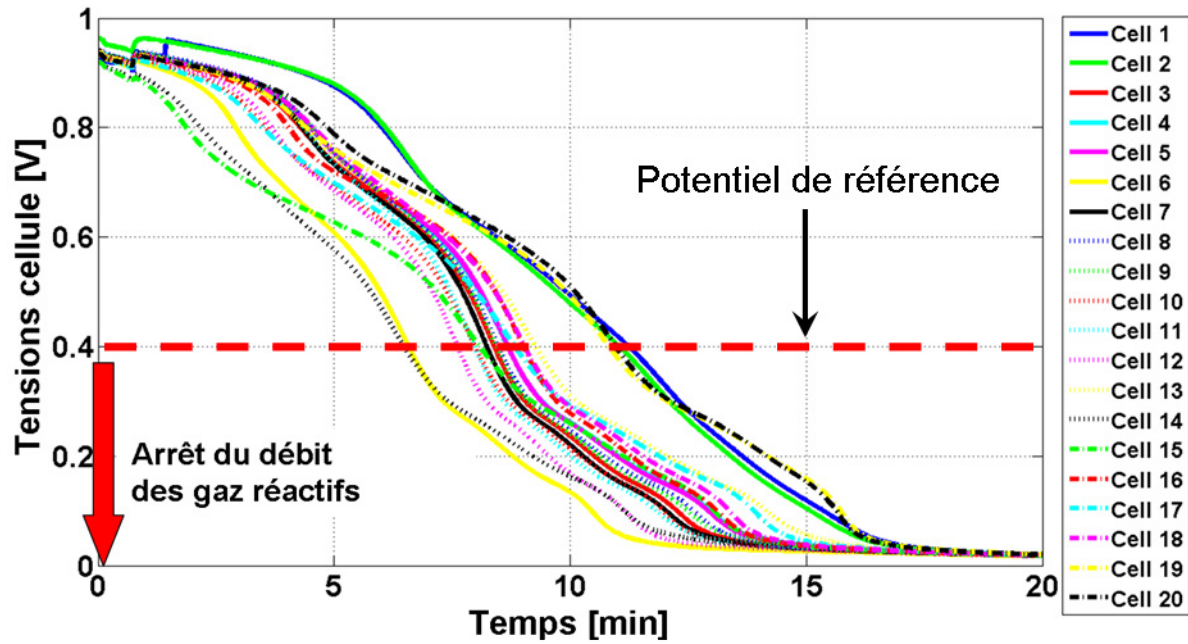


Figure III-1.2.2-2. Détection des cellules défaillantes par le test en pression couplé à des mesures électriques à vide [Tia09].

La distribution des temps de passage peut être examinée avec plus de précision en utilisant des outils statistiques adéquats. Les courbes de probabilités normales sont une méthode graphique permettant de savoir si les données mesurées (ici les temps de passage) sont issues d'une distribution normale ou non. Une distribution normale correspond à la distribution de probabilités d'une variable aléatoire continue (dans notre cas les temps de passage) dont la courbe est parfaitement symétrique, unimodale et en forme de cloche (courbe de Gauss) [Tia09].

D'un point de vue formel, une distribution normale de moyenne \bar{x} et d'écart type σ se définit comme la fonction suivante :

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(\frac{-1}{2} \left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma} \right)^2 \right) \quad (\text{Equation III-1.2.2-1})$$

Cette fonction se traduit graphiquement par une courbe en forme de Gauss centrée autour de sa valeur moyenne.

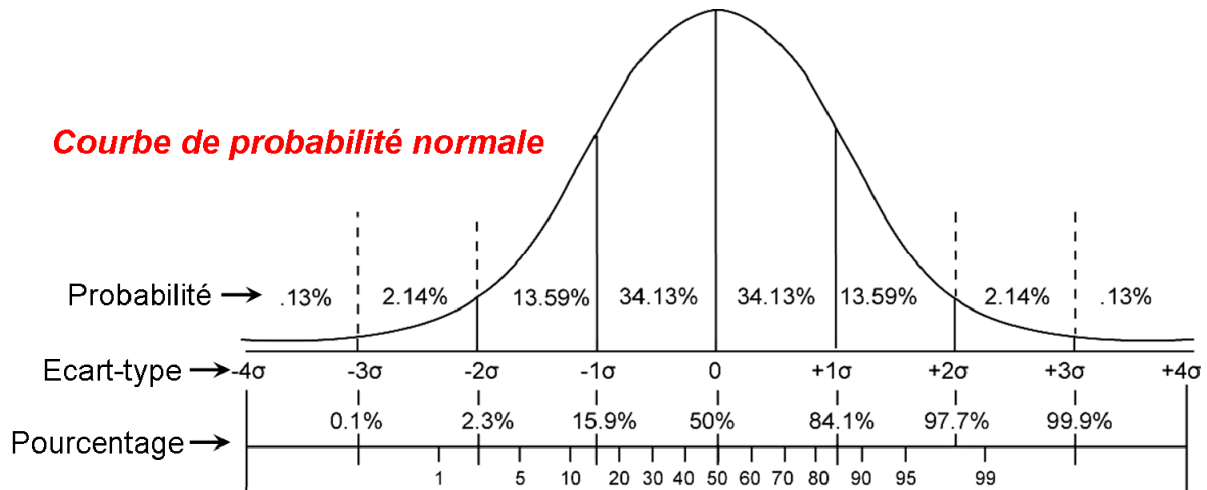


Figure III-1.2.2-3. Exemple d'une courbe de probabilité normale, normalisée ici.

La forme prise par la courbe de Gauss dépend exclusivement de la valeur de l'écart-type. Une courbe de probabilité normale peut s'exprimer de plusieurs manières. L'axe des abscisses peut représenter les valeurs des données brutes (les temps de passage à 0,4 V des tensions cellules). Ce même axe peut aussi représenter les écarts-types par rapport à la moyenne en définissant une probabilité par zone, exemple : la probabilité qu'une tension cellule dépasse le seuil de 0,4 V pour un écart-type de +1 (σ) par rapport à la moyenne est égale à 34,13%. Enfin, l'axe des abscisses peut représenter le pourcentage cumulé des probabilités que possède une donnée aléatoire d'être représentée à n'importe quel endroit de la courbe.

En nous appuyant sur les courbes de probabilité normale, et les mesures relevées et présentées dans la figure III-1.2.2-2, nous avons pu établir qu'un certain nombre de cellules présentait un comportement singulier en fonction de l'écart-type choisi. La figure III-1.2.2-4 montre la distribution du temps de passage à 0,4 V pour l'ensemble des cellules.

En statistique, lorsque l'on travaille avec une distribution normale gaussienne, l'écart-type prend tout son sens. Dans la figure III-1.2.2-3, il est intéressant de fractionner la courbe de distribution normale en fonction de la valeur de l'écart-type. On définit alors le pourcentage de la population représentée par la surface sous la courbe et délimitée par les valeurs symétriques de l'écart -type.

- 68,26% de la population est représenté, dans l'intervalle $[\bar{x} - \sigma; \bar{x} + \sigma]$.
- 95,44% de la population est représenté, dans l'intervalle $[\bar{x} - 2\sigma; \bar{x} + 2\sigma]$.
- 99,72% de la population est représenté, dans l'intervalle $[\bar{x} - 3\sigma; \bar{x} + 3\sigma]$.
- 99,98% de la population est représenté, dans l'intervalle $[\bar{x} - 4\sigma; \bar{x} + 4\sigma]$.

Ces intervalles sont généralement appelés « Plages de normalité à un niveau de confiance de 68,26%, 95,44%, 99,72%, 99,98% ».

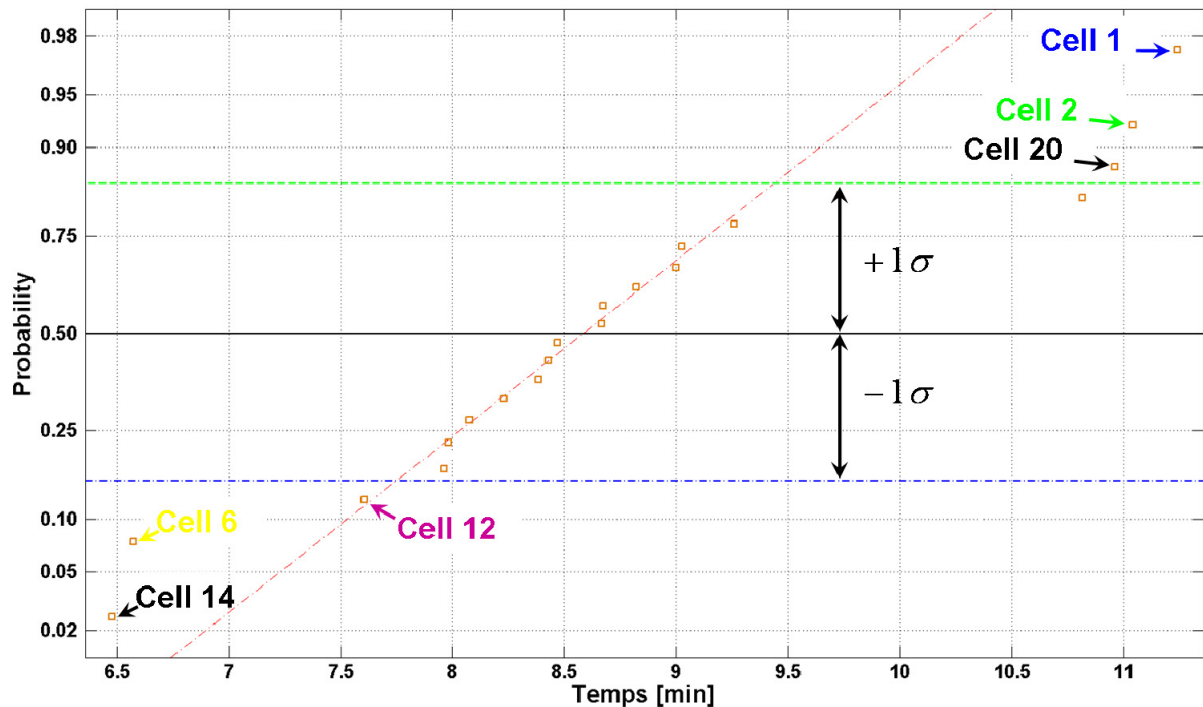


Figure III-1.2.2-4. Distribution des probabilités normales pour les temps de passage des tensions cellules à 0,4 V.

En considérant une plage de normalité à un niveau de confiance de 68,26% soit un écart-type d'une unité (voir figure III-1.2.2-4), on constate que 6 des 20 cellules (30%) ont un comportement distinct, à savoir, les cellules n°1, 2, 6, 12, 14 et 20. Si on considère un intervalle de dispersion plus important $[\bar{x} - 1,5\sigma ; \bar{x} + 1,5\sigma]$, seules les cellules n°1, 6 et 14 sont considérées comme anormales. Enfin, si on augmente l'écart type à une valeur de 2, seule la cellule n°1 est détectée.

Les bonnes performances électriques relevées par spectrométrie d'impédance (voir figure II-3.3.1-2) pour les cellules n°1, 2 et 20 coïncident avec une tension à vide élevée : 0,912 V, 0,908 V et 0,887 V respectivement. De plus, la détection des cellules défaillantes par le test en pression couplé à des mesures électriques à vide a montré une excellente tenue du potentiel à vide en l'absence d'alimentation en gaz réactifs. De ce fait, nous pouvons conclure que les membranes ainsi que les joints d'étanchéités des cellules n°1, 2 et 20 ne présentent pas de dégradations physiques majeures.

A l'inverse, les cellules n°17, 18 et 19 affichent des performances électriques médiocres. Toutefois, leurs potentiels à vide restent à des niveaux élevés et proches de 0,89 V. Le test visant à détecter une perméabilité anormale de la membrane et/ ou des joints d'étanchéités des cellules concernées ne permet pas de corréliser les mauvaises performances

électriques mesurées avec une éventuelle dégradation des éléments des cellules. De ce fait, le comportement des cellules n°17 à 19 est la conséquence du design du générateur et de leur position dans celui-ci.

En considérant un écart type unitaire, l'outil statistique que nous avons employé a détecté des comportements particuliers pour les cellules n°6, 12 et 14. Leurs comportements singuliers se traduisent physiquement par une consommation plus rapide de leurs réserves tampons en gaz réactifs, et impliquent donc une plus grande perméabilité de la membrane et/ou des joints d'étanchéité des cellules. Enfin, leurs performances électriques ainsi que leurs tensions à vides sont parmi les plus basses sur l'ensemble du générateur électrochimique. Ainsi, nous pouvons conclure que les performances affichées par les cellules n°6, 12 et 14 sont à imputer à une dégradation physique (prononcée pour la cellule n°14) des composants sensés séparer distinctement les gaz réactifs. Néanmoins, leurs mauvaises performances électriques ont sans doute également en partie pour cause le design du générateur ainsi que leurs positions par rapport à l'entrée des gaz et du système de refroidissement.

La cellule n°15 possède un comportement caractéristique par rapport aux autres cellules de la PàC. Bien que ne présentant pas de dégradation significative sur la membrane ou les joints d'étanchéité, cette cellule expose la plus faible tension à vide ainsi que les pires performances électriques. La faible tension à vide relevée pour la cellule n°15 peut laisser penser à un problème de catalyse et/ou à une perméation excessive d'hydrogène [Zha06-2].

L'ensemble des dix cellules restantes montre un comportement similaire avec des performances électriques normales et sans dégradations majeures des composants de la PàC (membranes et joints d'étanchéité).

Il apparait clairement que le test en pression couplé à des mesures électriques à vide permet d'obtenir une plus grande quantité d'informations que la méthode du gradient de pression. Entre autre, ce test permet d'identifier les cellules qui présentent un défaut d'étanchéité et de caractériser l'écoulement de la fuite. Pour autant, en cas de rupture de la membrane, la possibilité forte de réaction directe entre les gaz réactifs limite la mise en œuvre expérimentale du test en pression couplé à des mesures électriques à vide.

Ces deux techniques peuvent être considérées comme étant complémentaires. Il est préférable d'utiliser la méthode du gradient sur un générateur dont on ne connaît que peu d'informations sur son état (ex : générateur neuf ou réassemblé). Dès lors que l'on souhaite caractériser un générateur fonctionnel ou dégradé, il est préférable d'utiliser le test en pression couplé à des mesures électriques à vide.

1.3- Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL).

Dans la section précédente, nous avons présenté deux outils pour détecter des défauts d'étanchéité graves, comme par exemple, la rupture ou la déchirure d'électrolyte. Cependant,

la sensibilité respective de ces deux techniques de caractérisation n'autorise pas l'exploration des perforations ou trous à l'échelle nanoscopique dans la membrane. La perméabilité de la membrane aux gaz réactifs et aux électrons est considérée comme extrêmement pénalisante pour la durée de vie de la PàC et pour ses performances [Koc06]. La perméation de l'oxygène et de l'hydrogène à travers la membrane a été largement investiguée par la communauté scientifique [Yos96],[Ogu84],[Ina06]. A titre d'exemple, une perméation équivalente en courant de 1 à 2 mA/cm² équivaut à une perte sèche de 0,25 à 0,50% du rendement électrique de la PàC [Koc06]. Le phénomène de perméation ne peut se produire uniquement que s'il existe un gradient de pression partielle entre anode et cathode.

Même si la perméation des deux gaz réactifs est possible, la perméation d'oxygène à travers l'électrolyte se produit à un taux bien inférieur à celui de d'hydrogène. Dans leurs travaux, Sakai et al. ont observé un taux de perméation deux fois moins important que celui de l'hydrogène [Sak85]. D'autres travaux, comme ceux d'Ogumi et al. ont confirmé ces résultats sur une membrane de type Nafion® 125 [Ogu84]. Tandis que les travaux de Yoshitake et al. ont évoqué un taux de perméation de l'oxygène bien inférieur, 7 fois moins sur une membrane Nafion® 117 [Yos96]. Dans la plupart des revues scientifiques, les effets de la perméation de l'oxygène sont donc négligés. Cependant, d'après [Ina06], du fait que les molécules d'oxygène et d'hydrogène soient non polaires (pas de différence d'électronégativité entre les atomes) et qu'elles ne présentent pas d'interactions spécifiques avec l'électrolyte, il est vraisemblable de croire que la tendance suivie par la perméation de l'oxygène peut se rapporter à celle de l'hydrogène.

Il est à noter aussi que l'azote contenu dans l'air à la cathode peut aussi traverser la membrane. L'accumulation d'azote à la sortie des plaques bipolaires réduit la concentration d'hydrogène dans cette zone, ce qui a pour conséquence un appauvrissement local en hydrogène [Koc06].

La réaction de l'hydrogène à la cathode diminue la tension à vide de la cellule à travers la génération d'un potentiel mixte [Zha06-2]. Le potentiel mixte est la conséquence de plusieurs réactions (au moins deux) électrochimiques se produisant simultanément et sur la même surface catalytique. La présence et la catalyse de molécules de dihydrogène à la couche catalytique cathodique peuvent être vues comme une réaction parasite en monopolisant les sites de platine à la cathode. Pour rappel, l'hydrogène est une molécule plus facilement adsorbée que l'oxygène.

Il est possible aussi que l'hydrogène réagisse directement avec l'oxygène présent dans la membrane ou à la cathode. Ces réactions directes créent des points chauds, provoquant ainsi des dégradations dans la membrane ou à proximité avec la formation de trous. Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le taux de perméabilité de la membrane comme par exemple, sa composition chimique, sa microstructure, son épaisseur ainsi que les paramètres opératoires. Pire encore, la présence d'air au sein d'une membrane porteuse de cations métalliques peut

causer la formation de radicaux libres (peroxyde d'hydrogène et/ ou hydroperoxyde), lesquels dégradent fortement la membrane et sa durée de vie [Ina06].

La formation de trous et/ ou perforations sont des signes précurseurs d'un défaut d'étanchéité plus grave à plus ou moins long terme. Il convient donc d'appliquer une méthode permettant de caractériser rapidement ce type de défaillance.

La Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL) est à même de répondre à ce besoin. Il s'agit d'une méthode d'électro-analyse basée sur la mesure du flux d'électrons résultant de l'oxydation des molécules d'hydrogène à la cathode.

En théorie, l'électrolyte est prévu pour être un isolant électrique. Cependant, en pratique, il est possible qu'une faible quantité d'électrons parvienne tout de même à traverser la membrane. Le passage d'électrons à travers l'électrolyte survient si la membrane est fine ou suite à une perméation des gaz réactifs. La conséquence d'un passage d'électrons à travers la membrane est une baisse des performances électriques du générateur.

La complexité à séparer les contributions de ces deux phénomènes (perméation des réactifs, conductivité électronique) fait que l'on considère leurs effets respectifs comme équivalents [Lar03].

1.3.1- Principe de la méthode.

Pour déterminer expérimentalement la quantité d'hydrogène qui parvient à traverser une membrane, il est nécessaire d'alimenter en continu le compartiment cathodique avec un gaz inerte tel que l'azote. A l'inverse, l'anode conserve son alimentation en hydrogène. L'azote étant le seul gaz introduit à la cathode, le courant électrique susceptible d'être produit à cette électrode (dans une certaine plage de tension) est la conséquence d'une réaction électrochimique visant l'oxydation de l'hydrogène qui a traversé la membrane.

Pour oxyder électrochimiquement l'hydrogène qui traverse la membrane, il est nécessaire d'appliquer un potentiel variable sur l'électrode de travail, la cathode. L'utilisation d'un potentiostat est alors indispensable. Un potentiostat est un dispositif électronique comprenant quatre électrodes visant à mesurer un courant produit sur une électrode de travail par l'application d'un potentiel sur cette même électrode, appelée aussi électrode de test. Enfin, les deux dernières électrodes sont utilisées comme potentiel de référence et comme électrode auxiliaire pour le circuit courant. L'électrode de travail et l'électrode de test sont connectées ensemble au compartiment alimenté en azote, tandis que les électrodes de référence et auxiliaire sont branchées au compartiment alimenté en hydrogène. Dans le cas de la PàC et de l'étude de la perméation de l'hydrogène, l'électrode de travail et l'électrode de test sont branchées à la cathode, tandis que les électrodes de référence et auxiliaire sont connectées à l'anode (voir figure III-1.3.1-1).

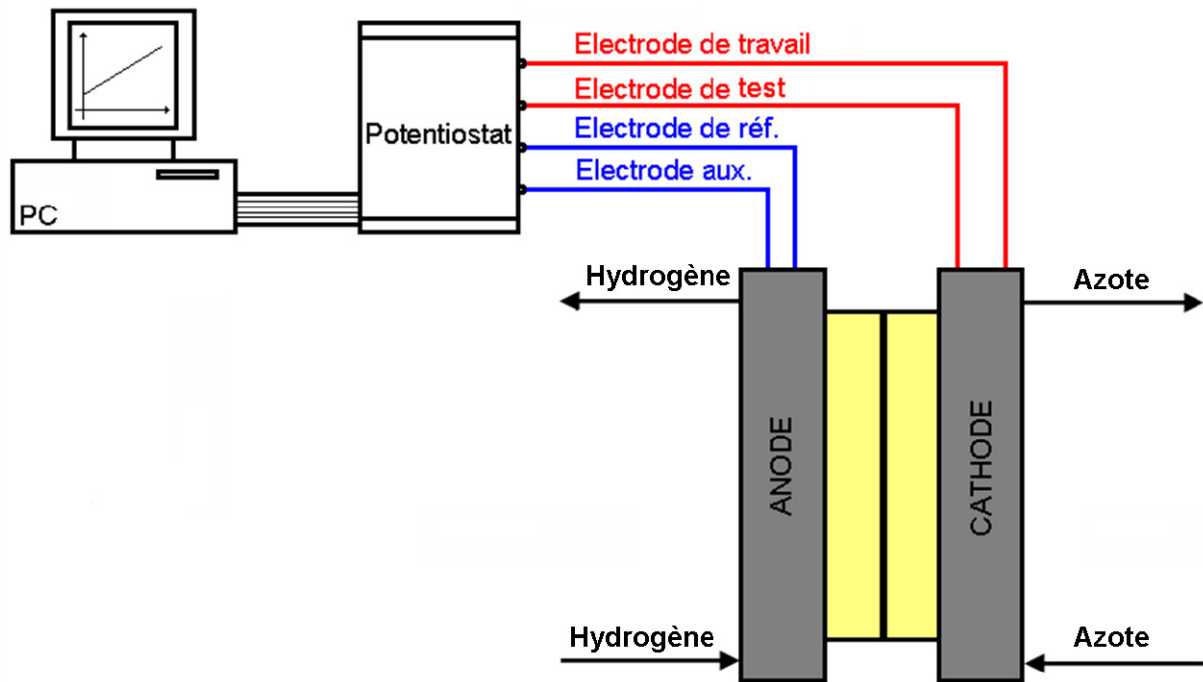


Figure III-1.3.1-1. Montage potentiostatique dit à « deux électrodes ».

Le potentiel appliqué à l'électrode cathodique par rapport à l'électrode de référence (anode) augmente linéairement avec le temps (voir figure I-4.1.6-1). Une vitesse de balayage comprise entre 1 et 4 mV/s est généralement admise. L'oxydation du platine et du carbone supporteur produite par une tension supérieure à 1V environ implique de limiter la plage de tension balayée entre 0 et 850 mV.

Au fur et à mesure que le potentiel appliqué à la cathode augmente, le taux de consommation des molécules d'hydrogène (que l'on traduit par un courant électrique) qui traversent la membrane augmente aussi jusqu'à atteindre une valeur limite dite : « à transfert de masse maximale ». Cette valeur obtenue pour un potentiel compris usuellement entre 0,25-0,35V correspond à la perméation maximale de l'hydrogène dans la membrane (voir figure I-4.1.6-1). En effet, le potentiel élevé à l'électrode cathodique fait que toutes les molécules d'hydrogène qui traversent la membrane sont instantanément oxydées.

L'estimation du débit de gaz maximal qui traverse la membrane est faite par la loi de Faraday et la valeur du courant électrique normalisée par unité de surface et pour des conditions à transfert de masse maximale.

$$N_{H_2} = \frac{I_{\lim}}{n \times F} \quad (\text{Equation III-1.3.1-1})$$

Où I_{lim} est la valeur du courant électrique dans des conditions de transfert de masse maximal (A/cm^2), n représente le nombre d'électrons produit par la réaction d'oxydation de l'hydrogène, (dans notre cas $n=2$), F symbolise la constante de Faraday (96485 C/mole), et N_{H_2} représente le nombre de moles d'hydrogène par unité de surface et de temps qui traversent la membrane ($mole/cm^2/s$).

La mesure du courant de perméation limite reste cependant problématique et sujette à débat. Dans la documentation technique et scientifique, on rencontre plusieurs raisonnements et choix relatifs à la détermination de ce courant limite. Inaba et al. choisissent de déterminer la valeur du courant de perméation pour une plage de tension comprise entre 300 et 350 mV. Ils justifient leur choix par l'absence des effets d'adsorption/ désorption de l'hydrogène pour cette gamme de potentiel [Ina06]. Song et al. quant à eux mesurent la valeur du courant de perméation pour des valeurs de potentiel supérieures à 0,35 V et par la présence d'un plateau de courant [Son05]. D'après les auteurs, des phénomènes pseudo-capacitifs liés à l'oxydation de l'hydrogène sont possibles pour des tensions inférieures à 0,35 V suivant la vitesse de balayage employée. Ils indiquent aussi que les effets capacitifs de la couche supportrice en carbone sont faibles pour des tensions élevées (supérieures à 0,35 V) [Son05]. Kocha et al. déterminent la valeur du courant de perméation pour une tension de 0,4 V sans toutefois justifier leurs choix [Koc06]. Pour finir, Ramani et al. s'appuient sur la forme du voltammogramme et la détection d'un plateau pour déterminer la valeur du courant limite indépendamment du potentiel [Ram04],[Ram05]. La figure III-1.3.1-2 résume les différents points de mesure choisis par les auteurs.

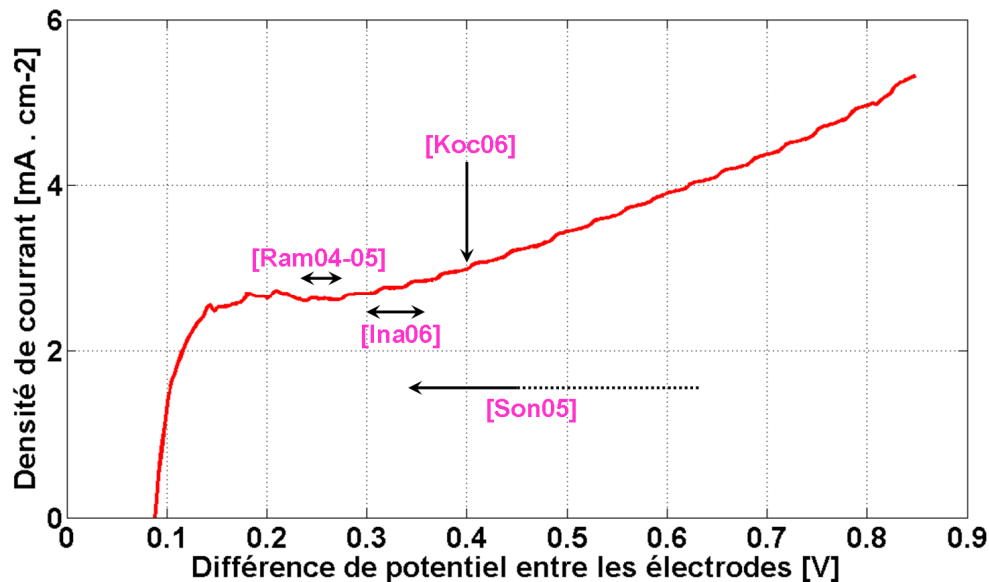


Figure III-1.3.1-2. Illustration des différentes méthodes de détermination du courant limite.

La difficulté rencontrée pour déterminer l'image du débit d'hydrogène traversant la membrane fait que la mesure reste une approximation. Dans ce travail, nous nous baserons sur l'approche de Ramani et al. tout en reconsidérant le critère à la vue de la forme du

voltammogramme. Si le voltammogramme ne présente pas de pic de courant anormalement élevé dans la gamme de tension 0,1-0,3V, nous choisirons la valeur du courant maximal. A l'inverse, le courant de perméation sera déterminé selon le critère Ramani et al. si la présence d'un pic de courant d'amplitude importante est relevée [Ram04],[Ram05].

Les molécules d'hydrogène ne sont oxydables que si la tension de l'électrode cathodique est suffisamment importante. La présence d'un pic signifie qu'une certaine quantité d'hydrogène est accumulée à proximité de la cathode faute de pouvoir être oxydée. Ainsi, lorsque la tension est suffisante pour oxyder la totalité du flux d'hydrogène qui traverse la membrane et l'hydrogène accumulé à la cathode, un pic de courant apparaît [Ina06]. Dès lors, déterminer un courant de perméation limite sur un pic de courant n'a pas de signification réelle, et conduit à une surestimation de la valeur.

L'étude du potentiel au repos sous un environnement H₂/ N₂ permet d'indiquer s'il existe une fuite entre les compartiments anode-cathode. Cette technique repose notamment sur l'équation de Nernst (équation III-1.3.1-2) [Ina06].

$$E_{\text{repos}} = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{H_2}^{\text{cathode}}}{P_{H_2}^{\text{anode}}}\right) \quad (\text{Equation III-1.3.1-2})$$

L'équation de Nernst montre qu'une perméation d'hydrogène à la cathode conduit inévitablement à une chute du potentiel au repos.

L'emploi de membranes de faibles épaisseurs a pour principal intérêt d'augmenter les performances de la PàC en limitant les pertes ohmiques (H⁺). Toutefois, l'utilisation de telles membranes conduit en règle générale à la perméation d'électrons au sein de l'électrolyte. La membrane n'étant pas un isolant électrique parfait, la détermination de sa résistance interne électronique (dite de court-circuit) est vue comme un moyen de caractérisation.

Un des moyens possibles pour estimer la résistance interne électronique de la membrane est d'utiliser la VBL. Dans un voltammogramme comme celui de la figure III-1.3.1-2, la présence d'un court-circuit interne, provoqué par le passage d'électrons à travers la membrane, se représente par une pente positive et quasiment linéaire pour les potentiels supérieurs à 0,3 V environ. On définit la résistance interne électronique de l'électrolyte comme l'inverse de la pente de la courbe entre 0,4 et 0,6 V.

Similairement, mais en échangeant de position les électrodes de travail, de référence, auxiliaire et de test, il est possible d'estimer la perméabilité de l'oxygène dans la membrane. La diffusion maximale d'oxygène est obtenue pour une tension d'électrode voisine de 0,8V à 1V. L'application d'un potentiel de cette amplitude n'est pas recommandée sur un catalyseur platiné et supporté par du carbone, ceci afin d'éviter tout dommage structurel sur l'électrode.

1.3.2- Application sur une PàC mono-cellule.

Les expériences visant à déterminer la quantité d'hydrogène qui traverse la membrane sont importantes pour développer des outils de diagnostic utiles aux développeurs, fabricants et assembleurs de membranes ou assemblages membrane-électrodes. Ces tests doivent être réalisés à chaque fois qu'une nouvelle cellule (ou PàC) est assemblée et éventuellement périodiquement sur sa durée de vie. Un seuil de courant de perméation limite est souvent utilisé comme critère de fin de vie d'une membrane. A ce jour, ce seuil reste empirique et à l'appréciation de l'utilisateur. Cependant, la plupart des documents scientifiques relatant du courant de perméation à transfert de masse maximal admettent une valeur de 10 mA/cm² pour un électrolyte en fin de vie [Wu10].

L'objectif de cette section consiste à déterminer les facteurs clés régissant le comportement d'une membrane vis-à-vis de sa perméabilité à l'hydrogène. Nous étudierons expérimentalement les impacts de la température de fonctionnement, du gradient de pression partiel d'hydrogène et de la température de rosée cathodique (N₂) sur une PàC de type mono-cellule équipée d'une membrane perfluorée de chez Gore (Gore primea series 5761). Enfin, une partie bibliographique apportera un complément d'information sur l'effet escompté de l'épaisseur de la membrane sur sa perméabilité.

La mono-cellule utilisée dans cette étude a été construite avec un assemblage membrane-électrodes vendu dans le commerce (Gore primea series 5761). Cet assemblage possède une surface active de 100 cm² (10 cm × 10 cm) et une épaisseur pour la membrane de 18 µm. Les couches de diffusion sont fabriquées sur la base de papier graphite avec une porosité de 84% et une épaisseur de 16,5 µm. Concernant le matériel d'expérimentation, nous avons utilisé une station électrochimique Zahner IM6 et le banc de mesure 1 kW développé au FC LAB [Har02].

Dans nos essais de caractérisation, l'anode a été alimentée en hydrogène pur (99,9995%) et la cathode en azote. La plage de tension mesurée est comprise entre 55 et 850 mV. Enfin, une vitesse de balayage de 2 mV/s a été retenue.

Le tableau III-1.3.2-1 donne un récapitulatif des expériences réalisées. Les différents paramètres d'essais ainsi que les valeurs du courant de perméation et de la résistance interne de court-circuit de la membrane y sont mentionnés. La combinaison des différents tests à considérer pour l'étude de l'impact d'un facteur sur le courant de perméation maximal est indiquée par un symbole x.

| Essais numéro : | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Facteurs: | | | | | | | | | | | | |
| Température PàC (°C) | 40 | | | 40 | | | 60 | | | 60 | | |
| Température rosée H ₂ (°C) | 20 | | | 20 | | | 20 | | | 20 | | |
| Température rosée N ₂ (°C) | 40 | | | 20 | | | 20 | | | 40 | | |
| Hygrométrie anode | 31,7 | | | 31,7 | | | 11,7 | | | 11,7 | | |
| Hygrométrie cathode | 100 | | | 31,7 | | | 11,7 | | | 37 | | |
| Débit H ₂ et N ₂ (Nl·min ⁻¹) | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Paramètres VBL: | | | | | | | | | | | | |
| Courant de perméation (mA · cm ⁻²) | 2,40 | 2,46 | 2,42 | 2,35 | 2,35 | 2,38 | 2,55 | 2,56 | 2,55 | 2,77 | 2,71 | 2,68 |
| Débit H2 équivalent (mole · s ⁻¹ · cm ⁻²) × 10 ⁻⁸ | 1,25 | 1,28 | 1,26 | 1,22 | 1,22 | 1,23 | 1,32 | 1,32 | 1,32 | 1,43 | 1,40 | 1,39 |
| Résistance interne de C-C (Ω · cm ²) | 225,22 | 227,27 | 225,99 | 230,42 | 231,21 | 236,69 | 220,51 | 230,15 | 225,23 | 224,72 | 218,82 | 222,97 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Combinaisons des tests: | | | | | | | | | | | | |
| Influence du gradient de pression partielle d'hydrogène. | X | X | X | | | | | | | | | |
| | | | | X | X | X | | | | | | |
| | | | | | | | X | X | X | | | |
| | | | | | | | | | | X | X | X |
| Influence de la température de la PàC | | | | | X | | | X | | | | |
| | | X | | | | | | | | | X | |
| Influence de la température de rosée de l'azote | | X | | | X | | | | | | | |
| | | | | | | | | X | | | X | |

Tableau III-1.3.2-1. Liste des tests réalisés avec le calcul des hygrométries anodique et cathodique (RH_a, RH_c). Les mesures des courants de perméation maximale, des débits d'hydrogène équivalents et des résistances internes de court-circuit de la membrane y sont rapportées. La combinaison des différents tests à considérer pour l'étude d'un paramètre est indiquée par un marqueur X.

A- Influence de la température.

La température de fonctionnement peut affecter la tension des cellules de la PàC de différentes manières. Si le potentiel à vide réversible est théoriquement plus faible pour des températures élevées [Lar03], une augmentation de la température contribue à réduire les pertes d'activation et à accélérer la cinétique des réactions électrochimiques [Alb07],[Jan08]. En pratique, une élévation de la température de fonctionnement conduit à une augmentation des tensions cellules. Toutefois, le bénéfice obtenu avec une température de fonctionnement

supérieure dépend des capacités de la membrane à conserver une hydratation suffisante.

Les membranes perfluorées se dilatent ou sont plus flexibles lorsqu'elles sont soumises à une température et à une hydratation élevées [Was10]. Le phénomène d'expansion de la membrane a comme conséquence une imprégnation de celle-ci dans la couche catalytique. D'après [Yu05-1], le gonflement de la membrane influence positivement le nombre de zones de triple contact. Ce qui a pour conséquence d'augmenter temporairement la surface réellement active. Toutefois, l'imprégnation de nanoparticules dans la membrane peut aussi provoquer des dégradations à la surface de celle-ci. De plus, [Sol07-2] et [Alb07] ont constaté une augmentation du courant de perméation lorsque la membrane était stressée mécaniquement.

Comme cela est montré en figure III-1.3.2-1 et mentionné dans le tableau III-1.3.2-1, une élévation de la température de fonctionnement conduit à une hausse sensible du courant de perméation. Pour justifier cette affirmation, les tests 1 et 4 peuvent être comparés entre eux, ainsi que les tests 2 et 3. Le courant de perméation augmente de 2,35 mA/cm² à 2,56 mA/cm² (+8,9%) lorsque la température s'accroît de 40°C à 60°C et pour une température de rosée de l'azote de 20°C. Les mêmes conclusions peuvent être faites pour les tests 1 et 3 où une augmentation de 10,2% est observée lorsque les débits de gaz anodique et cathodique valent 1 Nl/min.

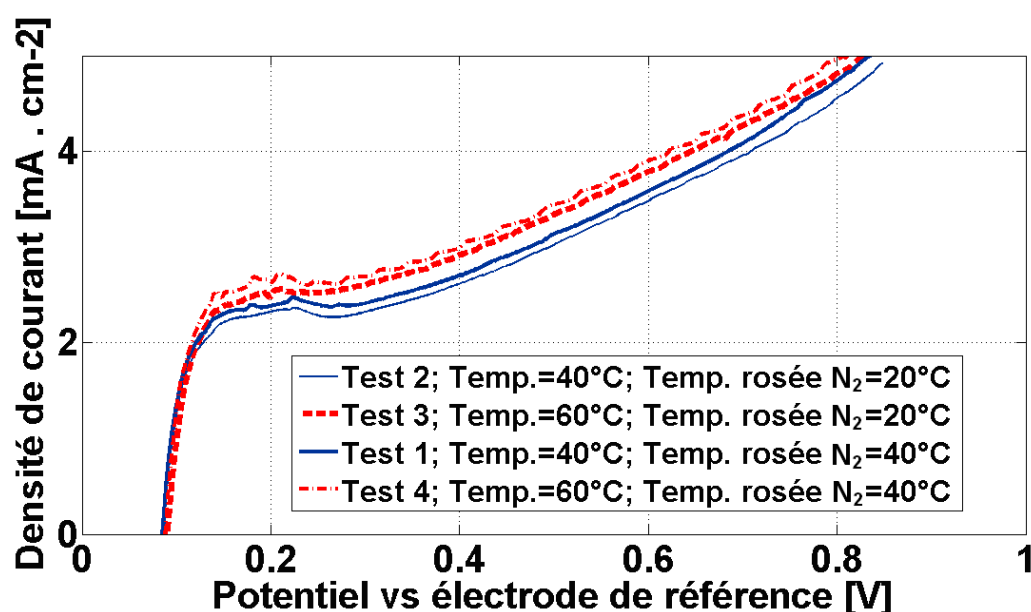


Figure III-1.3.2-1. Voltammogrammes pour différentes températures et hygrométries cathodiques (incertitude de mesure 2%).

L'augmentation du courant de perméation en fonction de la température de fonctionnement de la PàC peut être la conséquence d'un stress mécanique supérieur [Sol07-2],[Alb07]. Cette hypothèse prend tout son sens au regard de la figure III-1.3.2-2. En effet, le

phénomène d'expansion de la membrane est plus significatif lorsque celle-ci est fortement hydratée. Pour une température de rosée coté cathodique de 40%, on remarque que l'augmentation du courant de perméation est plus significatif (+15,7%). Yoshita et al. ont rapporté que la tension de surface (« tensile strength ») diminuait lorsque sa température s'accroissait [Yos96]. Or, une augmentation de la flexibilité de la membrane est une des premières causes d'une augmentation du courant de perméation maximal. Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec des études scientifiques telles que [Ina06],[Son05],[Koc06].

La résistance interne de court-circuit ne montre pas de dépendance vis-à-vis de la température de la PàC. On observe une légère diminution proche de 1% lorsque la température de la PàC décroît de 60 à 40°C indépendamment de l'hygrométrie relative des gaz injectés au générateur.

B- Influence de la température de rosée coté cathodique (N₂).

Les PàC de type PEMFC équipées avec une membrane perfluorée requièrent habituellement une humidification externe et amont par le biais des gaz réactifs, ceci afin de maintenir une hydratation suffisante dans la membrane et de ce fait une bonne conductivité protonique. Cependant, de nombreuses études ont aussi mis en évidence des aspects néfastes de l'hydratation de la membrane sur sa durée de vie [Son05],[Ina06],[Was10].

D'après [Yu05-2], l'humidification inadéquate (excessive) des gaz réactifs contribue à une accélération des dégradations physiques de la membrane avec la formation de trous. D'après les conclusions de Inaba et al., l'augmentation du courant de perméation serait due à une aggravation de la flexibilité à l'interface hydrophobe électrode/ membrane [Ina06].

Comme cela est montré dans la figure III-1.3.2-2, l'augmentation de la température de rosée côté azote et de ce fait de l'hygrométrie est aussi un facteur qui agit sur la perméabilité de la membrane. Un accroissement de la température de rosée cathodique (de 20 à 40°C) induit une légère augmentation sur le courant de perméation pour une température de PàC à 40°C : + 2.83% (moyenné sur l'ensemble des débits de gaz), et une hausse plus sensible à 60°C : +6.52% (moyenné sur l'ensemble des débits de gaz).

Pour expliquer les constatations ci-dessus, nous pouvons considérer l'aspect « élastique » des membranes équipant les générateurs de type PEMFC. En effet, une membrane perfluorée peut être comparée à une « éponge » sur un aspect fluide. Ainsi, un important contenu d'eau liquide dans la membrane contribue fortement à modifier ses dimensions géométriques et notamment son épaisseur. Une augmentation de la géométrie conduit en général à un agrandissement de la taille des pores de la membrane [Alb07]. De ce fait, les molécules d'hydrogène ont plus de facilité à traverser la membrane. Les résultats que nous avons trouvés sont en accord avec la bibliographie traitant de ce sujet [Ina06].

De plus, il est à noter que la résistance interne de court-circuit ne montre pas d'interaction forte avec la température de rosée côté cathodique.

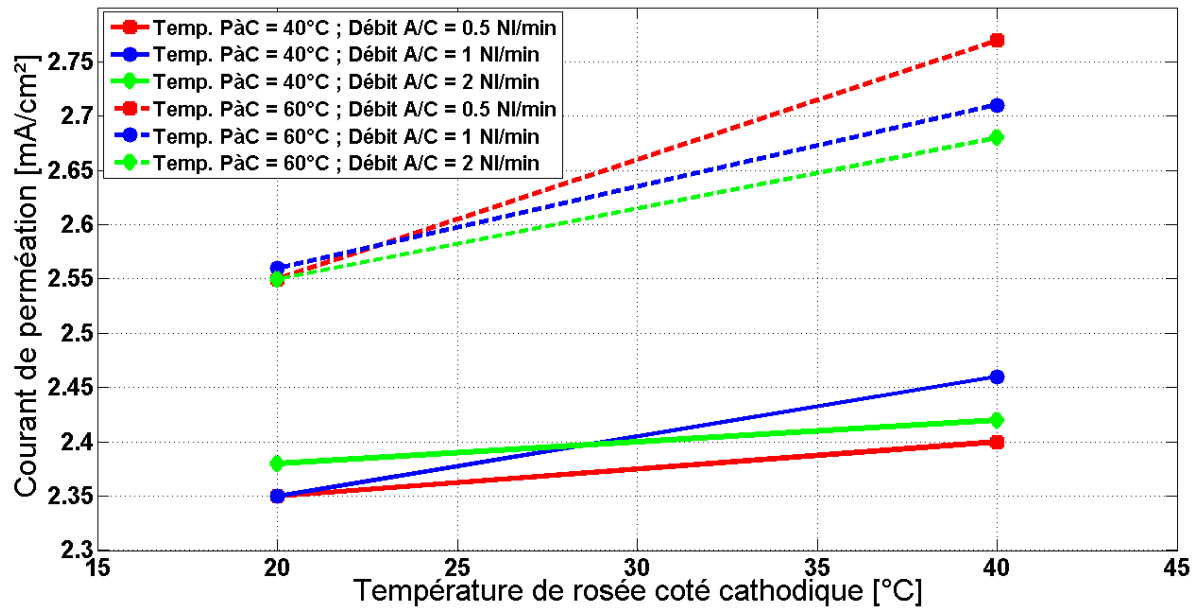


Figure III-1.3.2-2. Effets de la température de PaC et de la température de rosée de l'azote sur le courant de perméation maximal à différents débits de gaz (incertitude de mesure 2%).

C- Influence de la pression partielle d'hydrogène.

Comme indiqué dans le tableau III-1.3.2-1 et la figure III-1.3.2-3, la valeur du courant de perméation n'indique pas de relation étroite avec le gradient de pression partielle d'hydrogène à l'anode, dans la plage investiguée. L'insensibilité du courant de perméation aux variations du gradient de pression partielle d'hydrogène suggère que la membrane ne présente aucune détérioration dans sa structure mécanique [Ram05].

Les résultats expérimentaux que nous avons trouvés diffèrent de ceux présentés dans [Koc06] et [Ina06] pour des membranes Nafion. En effet, dans leurs travaux, Kocha et al. ont remarqué une influence linéaire de la pression partielle d'hydrogène sur le courant de perméation pour une membrane Nafion® 111 et Nafion® 112 [Koc06]. Inaba et al. ont plutôt observé un effet logarithmique de la pression aval d'hydrogène sur la valeur du courant de perméation [Ina06]. Nos résultats laissent sous entendre une excellente tenue en pression de la famille Priméa 5761 des membranes Gore.

En outre, il peut être mentionné que la résistance interne de court-circuit ne présente pas de dépendance vis-à-vis du gradient de pression partielle d'hydrogène dans la plage considérée.

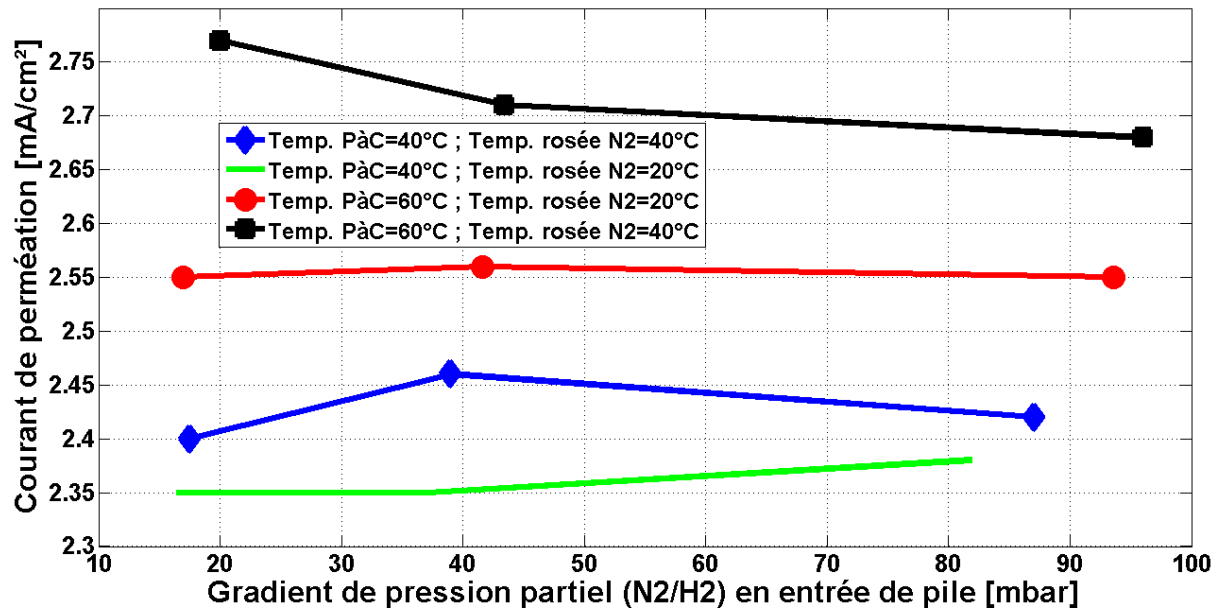


Figure III-1.3.2-3. Effets du gradient de pression partielle sur le courant de perméation maximal pour différents débits de gaz (incertitude de mesure 2%).

D- Influence de l'épaisseur de la membrane.

La réduction de l'épaisseur de la membrane doit permettre l'augmentation du rendement électrique des PàCs. Néanmoins, Kocha et al. ont testé deux membranes d'épaisseurs différentes, un électrolyte Nafion® 111 avec une épaisseur de 25 μm et une membrane Nafion® 112 avec une épaisseur de 50 μm [Koc06]. Leurs études ont permis de montrer qu'une réduction par deux de l'épaisseur de la membrane conduisait à une valeur double du courant de perméation et cela, indépendamment de la température de la PàC et des pressions partielles d'hydrogène.

Des conclusions identiques ont été rapportées dans les travaux de Ramani et al. pour l'étude de deux membranes d'épaisseur 28 μm et 40 μm [Ram05]. Les auteurs précisent que la densité du courant de perméation maximal est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

Les travaux de Kocha et Ramani ont abouti à la conclusion qu'une réduction de la largeur de l'électrolyte influence négativement le taux de diffusion d'hydrogène dans la membrane.

Les mesures que nous avons réalisées sur la membrane Gore Primea 5761 de 19 μm montrent une excellente tenue de la membrane compte tenu de sa faible épaisseur (voir tableau III-1.3.2-2).

| Référence: | Epaisseur membrane | Courant de perméation | Température PaC | Pression partielle H ₂ | Hygrométrie Anode/cathode |
|-------------|----------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------|
| [Koc06] | 50 µm Nafion® 112 | 1.1 mA/cm ² | 45°C | 100 kPa | 4% / 100% |
| [Koc06] | 25 µm Nafion® 111 | 2.2 mA/cm ² | 45°C | 100 kPa | 4% / 100% |
| [Ram05] | 28 µm | 0.8 mA/cm ² | 25°C | Atmosphérique | Inconnue |
| [Ram05] | 40 µm | 0.5 mA/cm ² | 25°C | Atmosphérique | Inconnue |
| Cette étude | 19 µm Gore 5761 | 2.35 mA/cm ² | 40°C | Atmosphérique | 31.7% / 31.7% |

Tableau III-1.3.2-2. Influence de l'épaisseur de la membrane sur le courant de perméation. Comparaison avec des exemples bibliographiques.

1.3.3- Application sur un générateur multi-cellules.

Jusqu'à ce jour, l'étude de la perméation de l'hydrogène dans le cadre des PaCs s'est axée sur l'étude de générateur du type mono-cellule. A notre connaissance, aucun écrit ne traite de ce type d'expériences sur une PaC multi-cellules. Cependant, et comme cela a été évoqué dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, le fonctionnement en multi-cellules conduit en règle générale à des inhomogénéités, tant sur les performances électriques que sur les contraintes physiques appliquées aux cellules élémentaires. Ainsi, le vieillissement des cellules qui dépend des conditions opératoires mais aussi du design du générateur est dissemblable suivant la position des cellules composant le générateur électrique PaC.

La caractérisation simultanée du générateur complet ainsi que des cellules élémentaires pourrait donner lieu à une importante source d'information permettant la maintenance et le diagnostic d'un système PaC. Les mesures individuelles réalisées sur les cellules les plus « faibles » permettraient ainsi d'identifier et éventuellement de pouvoir remplacer uniquement les cellules en fin de vie.

Comme pour la caractérisation de mono-cellules, l'électrode que l'on souhaite caractériser est alimentée sous azote tandis que l'autre électrode est alimentée en hydrogène. Ici, le montage potentiostatique diffère de celui employé pour les PaC mono-cellules (voir figure III-1.3.3-1). Les électrodes de travail et auxiliaire sont respectivement connectées à la cathode et à l'anode du générateur. L'électrode de référence est reliée sur l'électrode anodique de la cellule que l'on souhaite caractériser, tandis que l'électrode de test est connectée sur l'électrode cathodique de cette même cellule.

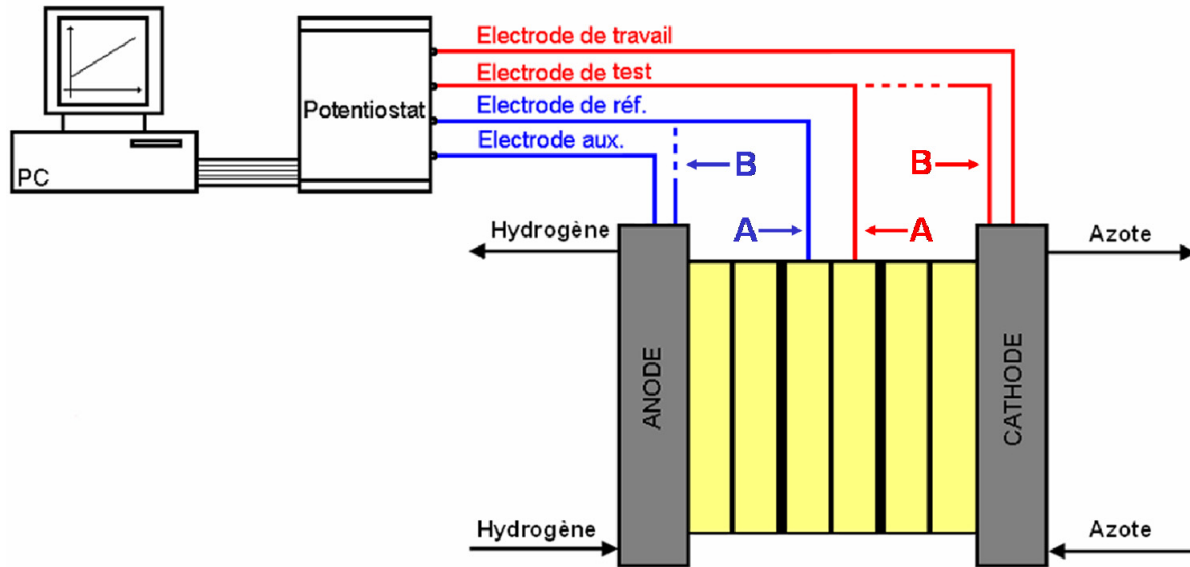


Figure III-1.3.3-1. Montage potentiostatique pour la mesure du courant de perméation : A) sur une cellule d'un générateur, B) sur un générateur complet.

Comme pour la caractérisation sur mono-cellule, l'utilisation d'un potentiostat à quatre électrodes pour la génération d'une tension de consigne et la mesure du courant d'oxydation de l'hydrogène est nécessaire. Pour la caractérisation d'une cellule à l'intérieur du générateur, la différence de potentiels à appliquer entre les électrodes de référence et de test ne doit pas dépasser 0,8 V afin de préserver les nanoparticules de platine de toute oxydation possible. A l'inverse, la différence de potentiel à appliquer (V_{DDP}) pour la caractérisation d'un générateur multi-cellules est fonction du nombre de cellules et se définit par la relation suivante :

$$V_{DDP} = 0.8 \text{ V} \times \text{Nb. de cellules} \quad (\text{Equation III-1.3.3-1})$$

La vitesse de balayage est aussi une variable fonction du nombre de cellules à caractériser. Sa valeur ($V_{balayage}$) se définit par l'équation suivante :

$$V_{balayage} = 2 \text{ mV} / \text{s} \times \text{Nb. de cellules} \quad (\text{Equation III-1.3.3-2})$$

Pour établir les équations III-1.3.3-1 et III-1.3.3-2, on suggère que les cellules dans l'empilement sont homogènes. De ce fait, on considère aussi que les vitesses de balayage appliquées sur une cellule sont équiréparties sur l'ensemble des cellules unitaires de l'empilement. Malgré une recherche exhaustive, nous n'avons pas trouvé d'informations quant à l'appréhension du problème de répartition des vitesses de balayage pour l'application PàC. Néanmoins, ces hypothèses ne sont sans doute valables que pour une PàC qui ne présente pas des hétérogénéités trop importantes dans le comportement des cellules unitaires.

A- Mesure du courant de perméation sur un générateur composé de 3 cellules.

Les expérimentations ont été réalisées sur un générateur composé de trois EME du constructeur Gore. Ce générateur, utilisé dans une expérience de vieillissement de 1000 h a cependant rencontré un dysfonctionnement après 400 h de fonctionnement, nécessitant un remplacement des assemblages membrane-électrodes.

Les expériences ont été pratiquées à une température ambiante de 25°C pour des hygrométries relatives à l'anode de 30% et de 90% à la cathode. Un débit constant d'hydrogène et d'azote de 1,5 NL.min⁻¹ a été retenu. Fonctionnant en mode ouvert (sans récupération des gaz aux échappements), les sorties du générateur sont soumises à la pression atmosphérique. Une vitesse de balayage de 2 mV/s a été choisie. Enfin, la gamme de tension explorée pour une cellule est comprise entre 15 mV et 800 mV et la gamme de tension est de 50 mV à 2,4 V pour la caractérisation sur générateur complet.

La figure III-1.3.3-2 montre l'évolution des courants de perméation mesurés pour chacune des cellules et pour le générateur complet.

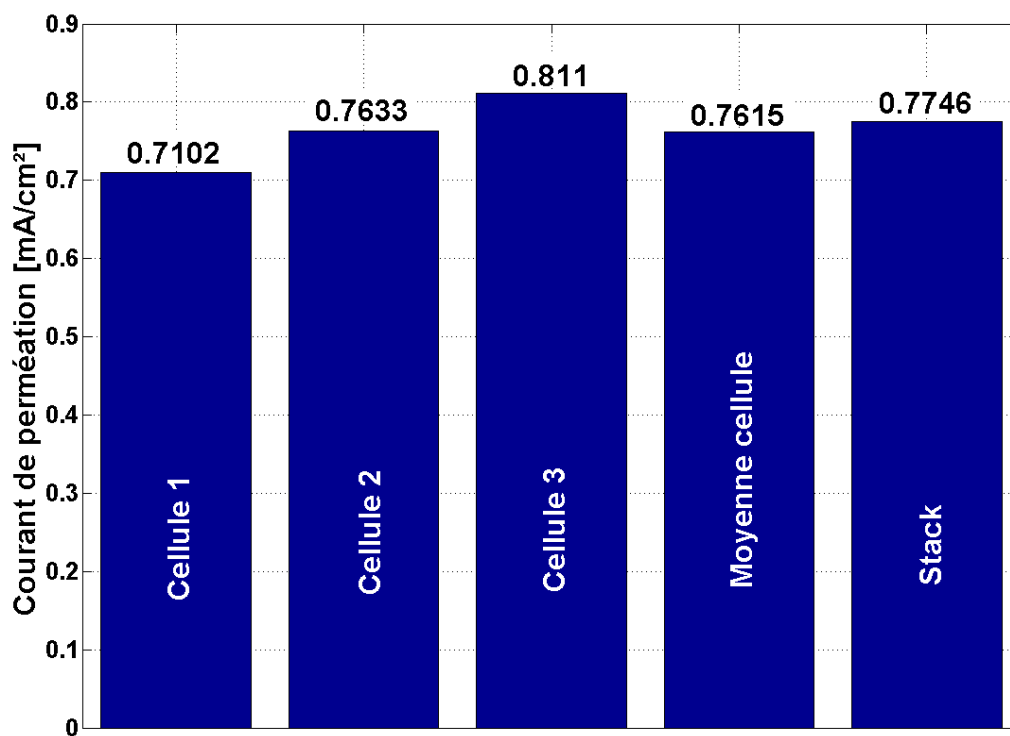


Figure III-1.3.3-2. Evolution du courant de perméation sur un générateur 3 cellules après 400 h de fonctionnement (incertitude de mesure 2%).

Les courants de perméation mesurés pour chacune des cellules ne laissent pas de doute quant à la qualité de l'étanchéité des membranes. Cependant, nous pouvons observer une inhomogénéité dans les résultats. En effet, le courant de perméation croît linéairement avec la position de la cellule dans le générateur (+14% pour la cellule n° 3 par rapport à la cellule n°

1). Cette nette différence peut s'expliquer de différentes façons. Premièrement, par le design du générateur (l'ensemble des entrées et sorties fluidiques est situé sur la même plaque terminale), lequel peut provoquer des disparités dans les pressions partielles vues par chacune des cellules. Ces disparités sont fonction de la distance de la cellule par rapport aux entrées de gaz sur la PàC. Une autre explication plausible consisterait à prendre en considération les différences dans la fabrication et les assemblages des cellules, et notamment des membranes.

D'autre part, la valeur mesurée sur le générateur complet coïncide avec la valeur moyenne arithmétique sur les trois cellules ($\pm 1,7\%$). Ainsi, dans ce cas, la mesure sur le générateur complet permet de déterminer son état de santé global.

L'application de la VBL sur un générateur PàC multi-cellules permet aussi de déterminer la résistance de court-circuit des membranes. Sur la figure III-1.3.3-3, une importante variation dans la résistance électrique de court-circuit de la membrane est constatée (-44,7% entre la cellule n° 1 et la cellule n° 2). Pour rappel, une valeur élevée de la résistance électrique de court-circuit contribue à de meilleures performances de la PàC. En général, une valeur d'au moins $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est conseillée.

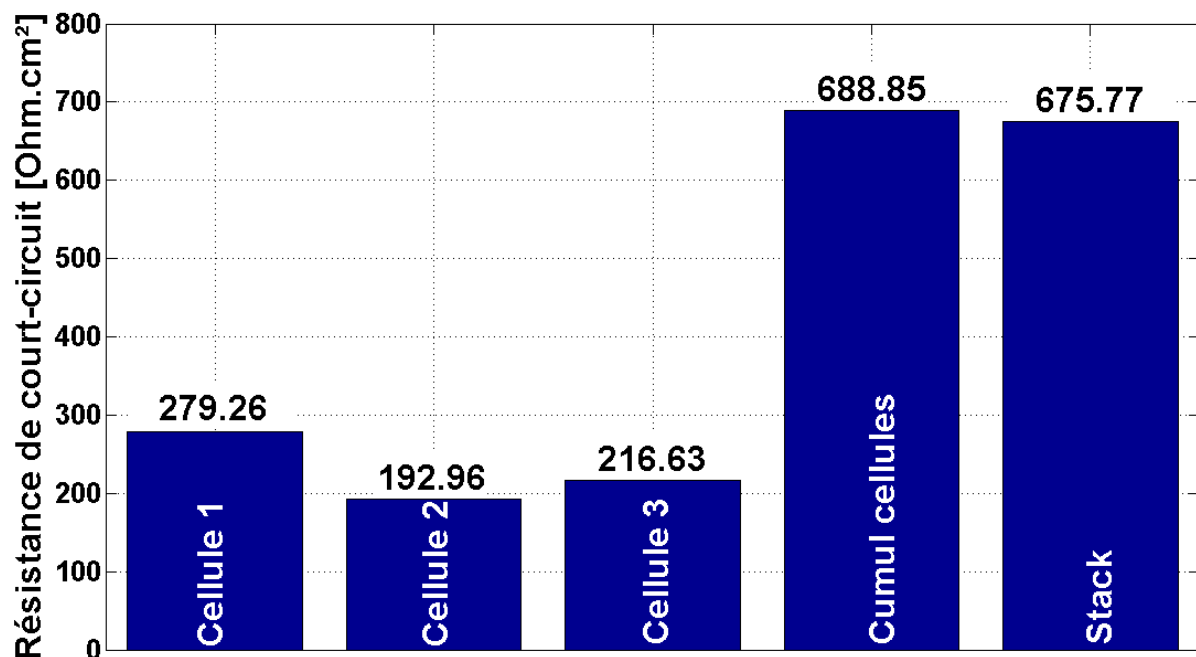


Figure III-1.3.3-3. Evolution de la résistance de court-circuit sur un générateur 3 cellules après 400 h de fonctionnement (incertitude de mesure 2%).

Les cellules élémentaires étant placées en série sur un générateur multi-cellules, la résistance équivalente équivaut à la somme algébrique des résistances de chaque cellule. Une très forte similitude entre la somme des résistances individuelles et la résistance déterminée par la mesure du générateur prouve que les mesures réalisées sont cohérentes (erreur de 1,93%).

B- Mesure du courant de perméation sur un générateur composé de 5 cellules.

Une autre série d'expérimentations a été entreprise sur un générateur PEMFC de 5 cellules issu du programme GENEPAC [Ant07]. Une partie de ces expérimentations a notamment visé le démarrage par température négative en moins de 30s.

Dans nos tests, les mesures effectuées par voltammétrie à balayage linéaire sont réalisées à une température régulée de 20°C. Les échappements de gaz sur la PàC sont soumis à la pression atmosphérique. Un débit de 1,4 NI/min et une hygrométrie de 100% sont choisis pour l'anode et la cathode. Une vitesse de balayage de 2 mV/s a été choisie. Enfin, la gamme de tension explorée pour une cellule est comprise entre 0 mV et 800 mV et s'effectue sur la gamme 0 mV- 4 V sur le générateur complet.

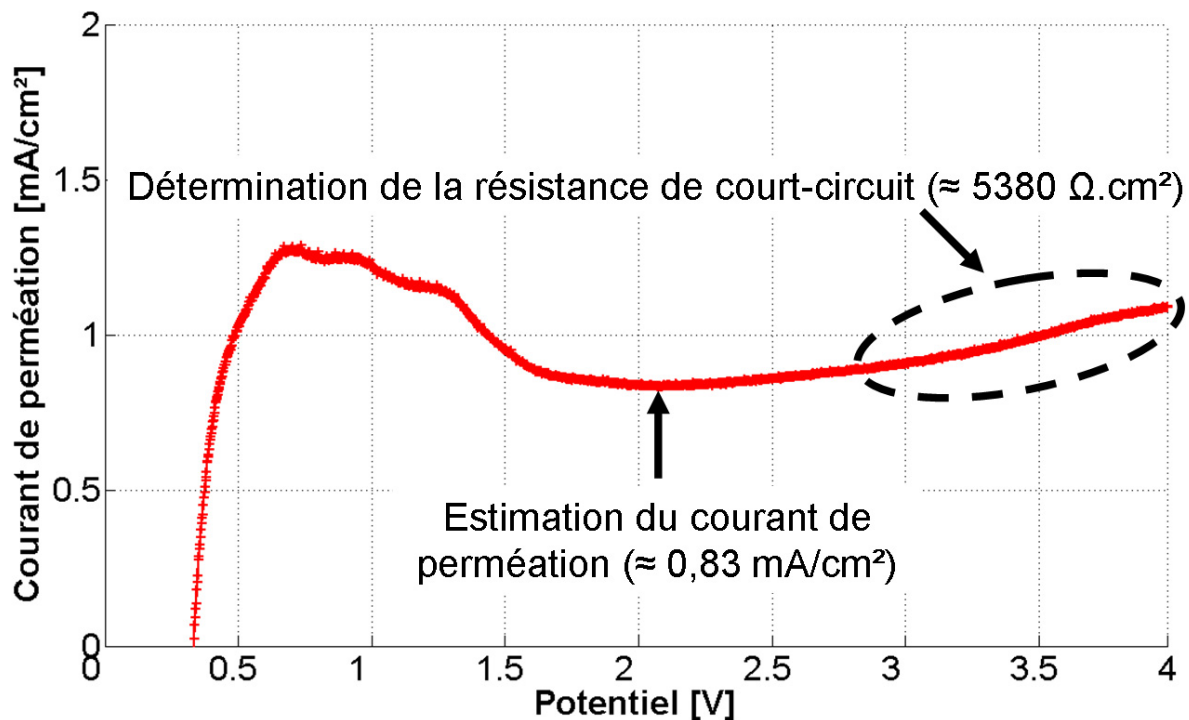


Figure III-1.3.3-4. Voltammogramme mesuré aux bornes d'un générateur 5 cellules (incertitude de mesure 2%).

Comme le montre la Figure III-1.3.3-4, les membranes du générateur 5 cellules ne présentent pas de dégradation significative. En effet, les membranes cumulées présentent une forte résistance de court-circuit et un faible courant de perméation. Le courant de perméation a été déterminé conformément au protocole de [Ram04],[Ram05].

1.3.4- Inconvénients de la voltammétrie à balayage linéaire.

Le principe même de la voltammétrie à balayage linéaire nécessite de purger et de faire fonctionner l'électrode de travail avec un gaz inerte. Ce qui implique un arrêt du fonctionnement normal de la PàC. De plus, une ligne d'alimentation supplémentaire en azote

sur un système embarqué serait onéreuse en termes de poids, de volume et de coût. Il convient donc d'utiliser la VBL comme moyen de diagnostic externe lors des maintenances régulières du système par exemple.

Le fonctionnement de la PàC sous un environnement H_2/ N_2 ne permet pas de reproduire l'ensemble des contraintes (fluidiques, électriques, thermiques) susceptibles d'apparaître en fonctionnement classique $H_2/$ air. Il a été démontré que certains facteurs comme la production d'eau à la cathode ont un effet notable sur la valeur du courant de perméation [Ina06]. On imagine aussi que d'autres facteurs comme le champ électrique, la consommation d'hydrogène à l'anode, la perméation de l'oxygène peuvent influencer de façon plus ou moins importante sur la quantité d'hydrogène susceptible de traverser la membrane.

Enfin, nous noterons la nécessité d'employer un potentiostat, qui est un appareil de mesure coûteux.

1.3.5- Méthode alternative

Pour limiter ces désagréments, une méthode alternative développée à l'Institut Paul Scherrer (PSI) permet d'estimer la perméation de la membrane aux molécules d'hydrogène [Sch09]. Cette technique s'applique sur une PàC en fonctionnement usuel mais avec un mélange hydrogène/ hélium à l'anode. L'hélium ajouté au compartiment anodique est un gaz rare dont le rayon est très proche de l'hydrogène et légèrement inférieur à celui du dihydrogène. L'hélium a donc autant de facilité voire plus à traverser la membrane que le dihydrogène employé dans une expérience par VBL. Ainsi, la mesure de la quantité d'hélium par minute qui traverse la membrane à l'échappement cathodique permet d'imager la quantité d'hydrogène susceptible de traverser la membrane. La mesure est réalisée par un spectromètre de masse connecté directement en sortie de la PàC. Pour corréler la mesure avec la perméation de l'hydrogène, les auteurs utilisent un rapport de 4,3 pour rapporter la quantité d'hélium mesurée à la quantité d'hydrogène susceptible de traverser la membrane [Chi88].

L'atout principal de cette technique réside dans la caractérisation de l'intégrité physique de la membrane alors même que celle-ci est en fonctionnement normal et est donc placée dans un environnement habituel. Cependant, la molécule d'hélium possédant un rayon plus faible par rapport au dihydrogène, elle traverse plus aisément la membrane, introduisant donc une surestimation de la perméabilité de la membrane. De plus, la perméation simultanée d'hydrogène et d'hélium dans la membrane influence de façon conséquente la quantité maximale d'hélium qui peut traverser la membrane. Enfin, l'hélium qui traverse peut s'accumuler le long des canaux de la couche de diffusion, ce qui provoque des appauvrissements locaux en oxygène et une erreur de mesure sur le débit d'hélium en sortie de PàC.

Il faut ajouter à cela la complexité expérimentale de l'approche et le surcoût important du spectromètre de masse par rapport à un potentiostat permettant la VBL. En outre, si la mesure sur un générateur multi-cellules est possible, elle ne permet toutefois pas de déterminer quelles sont les cellules élémentaires qui sont dégradées ou non.

2- Etude de la surface électrochimique réellement active par voltammétrie cyclique.

La mesure de la surface réellement active ou encore active constitue un excellent moyen pour déterminer les performances et/ ou l'état de santé des électrodes d'une PàC. Au premier abord, on pourrait penser que dans une PàC la surface physique d'une couche catalytique associée à une membrane rend l'ensemble de cette surface active. Hors pour qu'une réaction électrochimique se produise, il faut un point de contact triple entre l'électrolyte conducteur qui véhicule un des résultants de la réaction électrochimique (le proton), le catalyseur supporté par un matériau conducteur pour transporter les électrons qui découlent de l'oxydation du réducteur et la molécule de dihydrogène.

Les couches électroactives typiquement utilisées dans les PàC PEM consistent en un mélange de platine supporté par une couche de carbone et un ionomère assurant la conduction protonique. L'emploi d'un support carboné se justifie par une meilleure conduction électronique et une meilleure dispersion des nano grains de platine sur la surface de l'électrode. L'insertion d'ionomère dans l'électrode sert à faciliter la conduction des protons à travers la couche catalytique.

La nature poreuse des électrodes, le processus d'assemblage des électrodes sur la membrane, les conditions opératoires (notamment la charge en eau dans la membrane) et la quantité de platine par unité de surface sont quelques facteurs qui peuvent impacter le nombre de points de triple contact et donc la surface réellement active. La Voltammétrie Cyclique (VC) est communément utilisée en électrochimie pour déterminer l'activité réelle d'une électrode [Osz05],[Tic88],[Kop03],[Wan05].

Elle est aussi employée comme outil de diagnostic pour caractériser les couches électrocatalytiques vis-à-vis d'espèces contaminantes [Fu09]. Enfin, La VC permet de déterminer certains paramètres tels que : la densité de courant d'échange, les possibles mécanismes d'adsorption et de désorption du polycristallin de platine, la capacité de double couche à la cathode, la présence de défaut d'étanchéité de la membrane, le coefficient de rugosité de l'électrode ou encore la pente de Tafel.

Dans la section 4.1.7 du chapitre 1, nous avons mentionné le fait qu'il était possible de réaliser une expérience par voltammétrie cyclique en procédant de deux manières différentes. La méthode ex-situ consiste à caractériser une électrode dans un environnement simulé

[Vie03]. Tandis que la méthode in-situ permet une caractérisation plus simple et dans l'environnement « réel » constitué par le système PàC entier. Dans cette étude, nous ne nous intéresserons uniquement qu'à la méthode in-situ.

2.1- Principe de la méthode.

La voltammétrie cyclique est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux d'électrons résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution par diffusion sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiels entre deux électrodes spécifiques.

Similairement à la voltammétrie à balayage linéaire, la détermination de la surface réellement active nécessite d'alimenter spécifiquement les compartiments de la PàC. L'activité électrochimique de la cathode ayant une cinétique plus lente (réduction de l'oxygène) que l'oxydation du dihydrogène à l'anode, la plupart des études portant sur l'activité électrochimique des électrodes se fait à la cathode.

Deux réactions électrochimiques peuvent nous permettre de déterminer l'activité d'une électrode. Premièrement, la réduction des protons (H^+) et la déposition d'atomes d'hydrogène sur la surface de platine. Et enfin, la réoxydation des atomes d'hydrogène adsorbés sur les grains de platine (voir équation III-2.1-1).



Lorsque l'on réalise une VC de manière in-situ, il convient d'utiliser le montage potentiostatique dit à deux électrodes présenté dans la figure III-1.3.1-1. Comme pour la VBL, la tension de l'électrode de travail (la cathode) varie linéairement jusqu'à des potentiels suffisamment élevés pour oxyder les molécules d'hydrogène qui traverseraient la membrane ainsi que les atomes d'hydrogène adsorbés sur la couche de platine, sans toutefois dépasser une tension de 850 mV environ pour éviter l'oxydation du platine. A la différence de la VBL, la tension de l'électrode cathodique est ensuite conduite à évoluer linéairement mais dans un sens décroissant jusqu'à une tension minimale (proche de 0V). Durant ce balayage décroissant, la réduction des protons en molécules d'hydrogène adsorbé se produit pour une plage de tension comprise entre 400 et 50 mV par rapport à l'électrode de référence située à l'anode. La réponse en courant découlant de cette polarisation cyclique est ensuite tracée en fonction de la tension appliquée. La courbe courant-tension obtenue est couramment appelée voltammogramme et permet d'obtenir de nombreuses informations sur les réactions survenues sur la couche catalytique cathodique et notamment au niveau du mécanisme d'adsorption/désorption.

Pour mieux comprendre les mécanismes électrochimiques susceptibles de survenir pendant une voltammétrie cyclique, la figure III-2.1-1 issue de [Vie03] présente les principaux mécanismes qui se produisent à la surface d'une couche active comprenant du platine dans une PàC PEM.

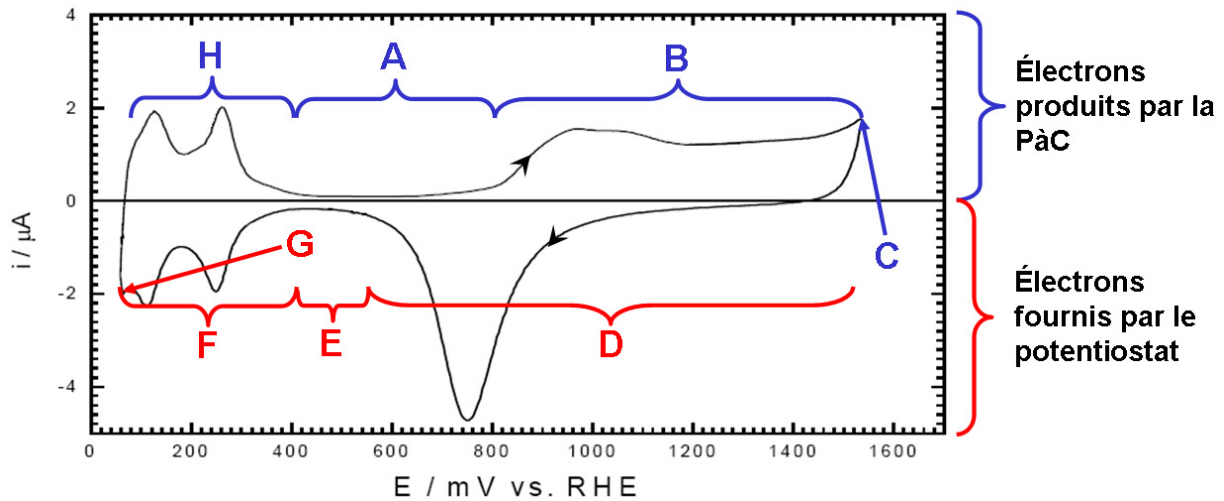


Figure III-2.1-1. Voltammogramme cyclique d'un polycristallin de platine. Les lettres A à G indiquent les principales réactions qui surviennent sur la surface de l'électrode.

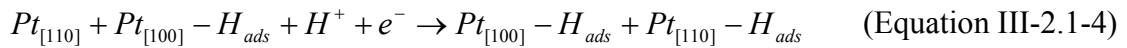
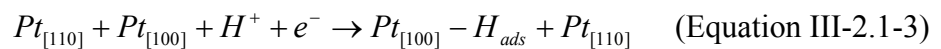
A partir de 400 mV et jusqu'à 800 mV et pour un balayage positif en tension, aucun courant résultant d'une quelconque réaction électrochimique n'est produit. Le faible courant mesuré dans cette zone (A) résulte du courant non faradique produit par le chargement de la double couche électrochimique. Au-delà de 800 mV environ, l'oxydation de la surface platinée débute (Zone B), tout d'abord en créant des espèces Pt-OH (hydroxyde de platine) puis rapidement de l'oxyde de platine (Pt-O). Ces réactions (néfastes) engendrent une dissolution et/ ou une agglomération irréversibles des nano grains de platine (voir chapitre 1 section 2.4.1). Très récemment, Xu et son équipe ont proposé une série de réactions pour expliquer le principe d'oxydation du platine dans un environnement composé d'oxygène humide [Xu08]. Au-delà d'un potentiel de 1,55 V, la formation d'oxygène commence et elle se remarque par une augmentation très rapide du courant. A partir du point C, le balayage en potentiel est décroissant. Dans la zone D, entre 1550 mV et 580 mV, la surface préalablement oxydée dans la zone B est réduite par les réactions inverses proposées par [Xu08]. Pour des potentiels inférieurs, entre 580 et 400 mV environ (zone E), le courant de la double couche électrochimique est à nouveau visible. Dans la section F, une monocouche de protons est adsorbée à la surface du platine suivant la réaction de l'équation III-2.1-2.



Dans la plage de tension d'adsorption des protons (de 400 à 50 mV), on distingue clairement deux pics de courant (Zone F). Ces deux pics font référence à deux processus d'adsorption bien différents sur les sites de platine. Le premier pic d'adsorption se produit à

275 mV environ et fait référence à l'adsorption de protons sur la surface cristalline Pt(100) des nano grains de platine. A 125 mV environ, un second pic d'adsorption est visible et il correspond à l'adsorption de protons sur la surface cristalline Pt(110) des sites de platine. Il est parfois possible de distinguer un autre pic d'adsorption mais pour un potentiel supérieur aux deux autres, environ 400 mV. Ce processus fait référence à l'adsorption de protons sur la surface cristalline Pt(111) des sites catalytiques [Vie03].

A partir du voltammogramme de la figure III-2.1-1, il est possible de déduire le mécanisme précis d'adsorption des protons sur les sites de platine. Dans un premier temps, l'adsorption des protons se fait sur les sites cristallins Pt(100) puis sur les sites cristallins Pt(110).



Le balayage en tension est ensuite à nouveau croissant vers 50 mV (point G) pour éviter la création de molécules d'hydrogène. Cette phase se caractérise par une augmentation rapide du courant fourni par le potentiostat (via la réaction d'oxydation de l'hydrogène présent à l'anode). Lors du balayage positif entre 50 et 400 mV, la couche de protons précédemment adsorbée est oxydée par les réactions inversées des équations III-2.1-3 et III-2.1-4 (zone H).

Si le taux de transfert de charges est suffisamment rapide, les pics d'adsorption et de désorption de l'hydrogène dans la gamme de tension 400 mV-50 mV (zones F et H) se produisent aux mêmes potentiels.

En fonction de l'écart de potentiel constaté entre les pics d'oxydation et de réduction, il est possible de définir la nature de la réaction. Dans la théorie, la différence de potentiels entre les pics d'oxydation et de réduction est de 59 mV. Néanmoins, dans la pratique, on constate généralement une différence de potentiel entre 70 et 100 mV. Pour les réactions dites irréversibles, cet écart est beaucoup plus important. L'oxydation et la réduction de la surface platinée (zones B à D) pour des potentiels élevés sont des exemples de réactions irréversibles et destructrices pour le platine.

Lorsque l'on utilise la voltammétrie cyclique pour caractériser les réactions qui se produisent à la surface d'une électrode, il est important de prendre en considération les modifications de l'état de surface de l'électrode. La capacité de double couche est un processus qui ne contribue pas aux réactions électrochimiques, cependant son chargement qui est dépendant de la vitesse de balayage modifie l'état de surface de l'électrode. Le processus de double couche est un phénomène de nature capacitif qui peut créer un courant électrique si la tension de l'électrode évolue avec le temps. Le comportement capacitif des électrodes

ajouté aux variations de potentiel de l'électrode se traduit par l'existence d'un courant non faradique (courant de double couche, qui ne provient pas de la réaction électrochimique) qui est lui-même lié à la vitesse de balayage en potentiel.

$$I_{dc} = C_{dc} \frac{dE}{dt} = C_{dc} \times v \quad (\text{Equation III-2.1-5})$$

Où, I_{dc} représente le courant de double couche (A), C_{dc} correspond à la capacité de double couche (F), E représente le potentiel de l'électrode de travail (V) et v correspond à la vitesse de balayage (V/s).

L'existence d'un courant électrique visible dans les zones A et E de la figure III-2.1-1 conduit au principe de charge électrique, dont la valeur dépend du courant de double couche et du temps.

$$Q_{dc} = \int I_{dc} . dt \quad (\text{Equation III-2.1-6})$$

Où Q_{dc} représente la quantité de charges électriques produites par la double couche (C).

Pour limiter les erreurs de surestimation de la surface active réelle de l'électrode cathodique, la charge électrique associée à la double couche doit être déduite de la charge électrique produite par les réactions électrocatalytiques.

La perméabilité d'une membrane peut être étudiée au travers d'une expérience par VC. Dans un système parfait (cas théorique), le courant de double couche lors du balayage en tension aller de (U_{min} à U_{max}) doit être égal au courant de double couche sur le balayage retour (U_{max} à U_{min}). Ce qui implique que le voltammogramme est dans ce cas parfaitement centré autour de l'axe des ordonnées. Cependant, nous avons pu constater qu'une membrane est rarement imperméable aux molécules d'hydrogène et même à l'air. Dans un système imparfait (cas réel), la présence d'une perméation d'hydrogène introduit un biais positif dans le voltammogramme « égal » à la valeur du courant de perméation. Il est à noter aussi que la gamme de potentiel dans laquelle les réactions d'oxydation et de réduction se produisent est décalée à cause de la perméation d'hydrogène. De façon similaire, un biais négatif apparaît en présence de traces d'oxygène à la cathode ou dans l'azote.

La détermination de la surface active peut se faire de plusieurs façons :

- En utilisant la densité de charge d'adsorption de l'hydrogène (zone hachurée du bas sur la figure III-2.1-2) qui résulte du balayage décroissant du potentiel de l'électrode cathodique. Cette méthode est généralement la plus utilisée.

- La surface active peut aussi se définir en mesurant la densité de charge de désorption des protons, puisque d'après les équations III-2.1-3 et III-2.1-4, un atome d'hydrogène ne peut occuper qu'un seul site de platine. De plus, le nombre de sites de platine par centimètre carré peut être calculé pour l'ensemble des surfaces cristallines du platine [Nor09].

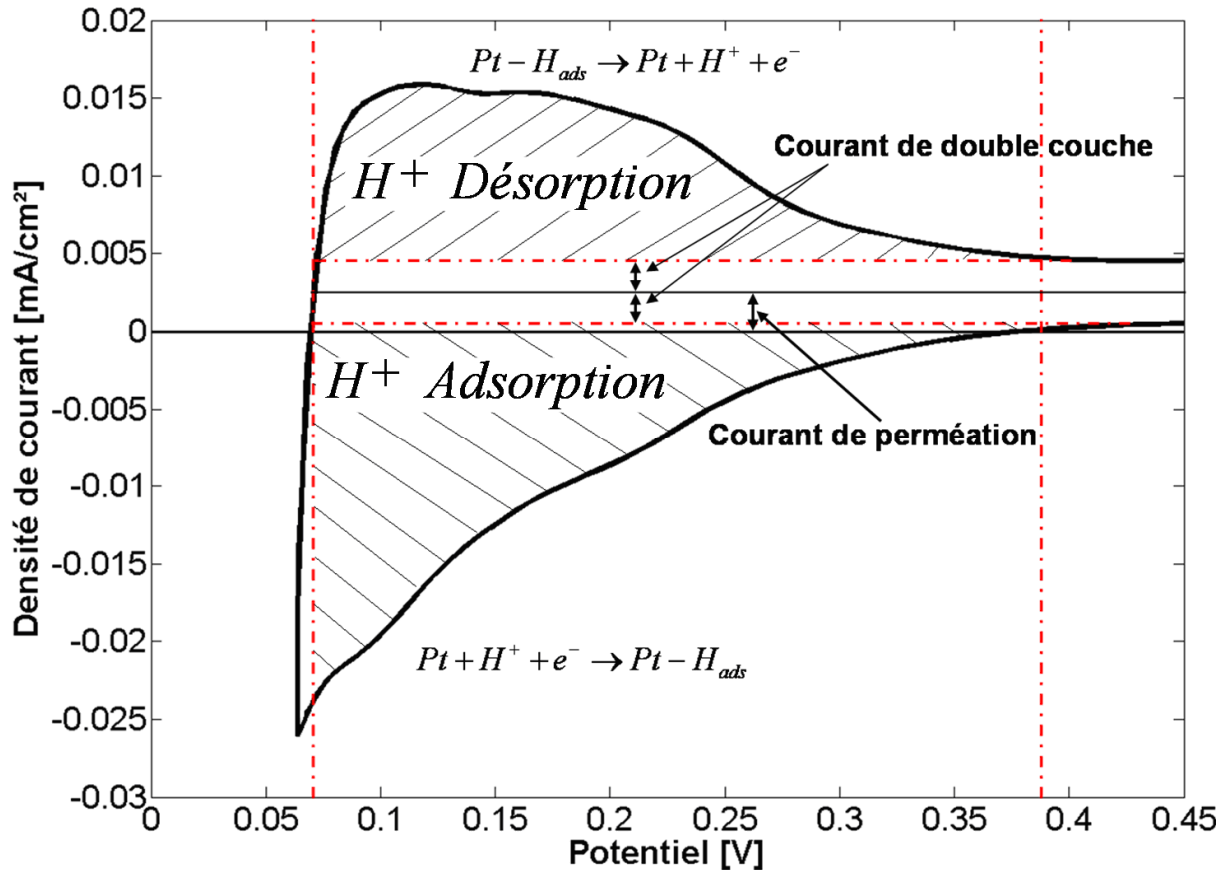


Figure III-2.1-2. Voltammogramme cyclique détaillant les régions d'adsorption et de désorption.

- Enfin, la dernière méthode consiste à faire une moyenne entre les densités de charge d'adsorption et de désorption [Poz02]. Exprimées en C/cm², les densités de charge d'adsorption/ de désorption de l'hydrogène sont représentées par les zones hachurées. Pour déterminer leurs valeurs, il suffit de déterminer les aires des surfaces hachurées. La détermination de la densité de charge d'adsorption/ désorption de l'hydrogène est liée à la valeur de la densité du courant de double couche.

A partir de la densité de charge d'adsorption ou de désorption de l'hydrogène, il est possible en appliquant l'équation III-2.1-7 d'estimer la surface active réelle de l'électrode [Nor09].

$$SEA = \frac{Q}{\Gamma \times L} \quad (\text{Equation III-2.1-7})$$

Où SEA représente la surface électroactive réelle ($\text{m}^2 \cdot \text{Pt/g.Pt}$), Q est la densité de charge adsorbée ou désorbée à l'électrode de travail (C/cm^2), Γ correspond à la quantité de charges moyenne nécessaire à l'oxydation/ la réduction d'une monocouche de protons sur les trois faces cristallines du polycristallin de platine (210×10^{-6} en C/cm^2) et L correspond au chargement en platine par unité de surface sur l'électrode de travail (g.Pt/cm^2 de membrane).

La surface déterminée par la densité de charge d'adsorption/ désorption reste cependant une approximation dans le cas où le catalyseur est supporté par un matériau électroniquement conducteur, comme par exemple le carbone. En effet, le carbone qui supporte le platine possède une réponse électrochimique qui lui est propre [Led08]. Sur la figure III-2.1-2, les droites parallèles à l'axe des abscisses et qui permettent d'intégrer la densité de charge des réactions électrochimiques négligent l'effet du matériau supporteur. Pour déterminer la véritable surface active réelle, il faudrait tenir compte de la couche supportrice en mesurant, préalablement et avant l'insertion du platine dans l'électrode, sa contribution électrochimique. Néanmoins et malgré une surestimation/ sous-estimation de la SEA, la réponse électrochimique du carbone est suffisamment stable pour permettre d'établir un raisonnement physique et une comparaison entre différentes mesures réalisées sur une même électrode de travail. Nous noterons également qu'il n'existe pas de méthode universelle pour déterminer la surface active, ni de méthode plus précise qu'une autre. Il convient donc de décrire avec minutie le protocole expérimental retenu.

Pour conclure, il est important de noter qu'une expérience par voltammétrie cyclique doit être reconduite un certain nombre de fois avant d'estimer la surface active réelle de l'électrode de travail. La membrane contenant « naturellement » une importante quantité de protons, les premiers cycles d'une voltammétrie cyclique peuvent être surévalués par rapport à la réalité. Dans la pratique, on répète au minimum quatre fois le cycle de tension avant de réaliser la mesure qui servira à déterminer la SEA.

2.2- Application sur une PàC mono-cellule.

L'objectif de cette section consiste à déterminer les facteurs clés régissant le comportement de l'électrode cathodique. Ici, nous étudierons expérimentalement l'impact de la température de rosée coté cathodique pour une hygrométrie anodique constante sur une PàC de type mono-cellule. L'influence d'autres paramètres (température de PàC, facteurs de stoechiométrie anodique/ cathodique...) est présentée dans [Was10].

Pour cette étude, nous avons utilisé les mêmes outils de caractérisation que ceux détaillés dans la partie traitant de la voltammétrie à balayage linéaire. Dans nos essais de caractérisation, l'anode est alimentée en hydrogène pur et la cathode en azote. La plage de tension mesurée est comprise entre 55 et 850 mV. La SEA est déterminée à partir de la densité de charge de désorption des protons. Enfin, une vitesse de balayage de 40 mV/s a été retenue.

Le tableau III-2.2-1 récapitule les expériences réalisées. Les différents paramètres d'essais ainsi que la valeur de la surface active réelle y sont mentionnés. La combinaison des différents tests à considérer pour l'étude de l'impact d'un facteur sur la SEA est indiquée par un symbole x.

| Essais numéro : | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Facteurs : | | | | | | | | | | | | |
| Température PàC (°C) | 40 | | | 40 | | | 60 | | | 60 | | |
| Température rosée H ₂ (°C) | 20 | | | 20 | | | 20 | | | 20 | | |
| Température rosée N ₂ (°C) | 40 | | | 20 | | | 20 | | | 40 | | |
| Hygrométrie anode | 31,7 | | | 31,7 | | | 11,7 | | | 11,7 | | |
| Hygrométrie cathode | 100 | | | 31,7 | | | 11,7 | | | 37 | | |
| Débit H ₂ et N ₂ (Nl·min ⁻¹) | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Paramètres VC: | | | | | | | | | | | | |
| SEA par désorption (m ² Pt · (g Pt) ⁻¹) | 66,38 | 58,98 | 53,58 | 58,80 | 55,57 | 50,54 | 35,88 | 33,32 | 30,98 | 44,75 | 40,73 | 36,19 |
| Densité de courant de double couche (mA/cm ²) | 2,07 | 2,10 | 1,99 | 1,57 | 1,58 | 1,50 | 1,10 | 1,14 | 1,12 | 1,15 | 1,13 | 1,12 |
| Capacité de double couche (mF/cm ²) | 51,75 | 52,50 | 49,75 | 39,25 | 39,50 | 37,5 | 27,5 | 28,5 | 28 | 28,75 | 28,25 | 28 |
| Courant de perméation (mA/cm ⁻²) | 2,72 | 2,67 | 2,78 | 2,90 | 2,88 | 2,92 | 3,60 | 3,56 | 3,56 | 3,637 | 3,57 | 3,55 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Paramètres VBL: | | | | | | | | | | | | |
| Courant de perméation (mA/cm ⁻²) | 2,40 | 2,46 | 2,42 | 2,35 | 2,35 | 2,38 | 2,55 | 2,56 | 2,55 | 2,77 | 2,71 | 2,68 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Combinaisons des tests: | | | | | | | | | | | | |
| Influence de la température de rosée cathodique | | X | | | X | | | | | | | |
| | | | | | | | | X | | | X | |

Tableau III-2.2-1. Liste des tests réalisés avec le calcul des hygrométries anodique et cathodique (RH_a, RH_c). La mesure de la surface active réelle y est rapportée. La combinaison des différents tests à considérer pour l'étude d'un paramètre est indiquée par un marqueur x.

La mise en œuvre de PàCs basse température fonctionnant sans un système d'humidification externe constituerait une étape importante en vue d'une diffusion plus large de la technologie. En effet, un humidificateur externe complexifie la structure du système tout en occupant un volume important et en consommant éventuellement une part non négligeable de l'énergie produite par la PàC (réduction du rendement du système PàC). De nombreux travaux de recherche ont montré la difficulté de faire fonctionner une PàC équipée de membranes perfluorosulfonées avec une humidité cathodique (ou point de rosée) restreinte sans perte majeure des performances électriques statiques et/ ou dynamiques de la PàC [Zha08],[Was08].

Cette baisse de performance est généralement expliquée par un assèchement de la membrane qui limite la conduction des protons en son sein, et conduit donc à une augmentation de la résistance ionique. Néanmoins, il est également important de prendre en considération l'évolution de la résistance ionique dans la couche catalytique cathodique. En effet, si des difficultés liées au transport des protons peuvent être rencontrées dans la membrane, il peut en être de même aux interfaces membrane/ électrode. Toutefois, la difficulté à mesurer la résistance ionique de la couche catalytique sur un générateur assemblé fait que l'on néglige souvent son impact. Des travaux récents ont montré l'importance de la résistance ionique et le rôle de l'hygrométrie dans l'évolution de la surface électrochimique réellement active. Bi et al. ont conclu que la surface réellement active pour une hygrométrie de 100% est environ deux fois plus grande que pour une hygrométrie de 50% à une température de fonctionnement de la PàC de 60°C [Bi09]. De leurs côtés, Kim et al. ont observé une diminution de 9% de la surface active lorsque l'hygrométrie cathodique évolue de 80% à 4% [Kim09]. Les auteurs mettent en avant le fait qu'un certain nombre de sites catalytiques se retrouvent isolés d'un accès aux protons pour expliquer leurs résultats. Enfin, ils remarquent une augmentation de la surtension d'activation à la cathode.

Les mesures que nous avons réalisées ainsi que les résultats sont présentés sur la figure III-2.2-1 et dans le tableau III-2.2-1.

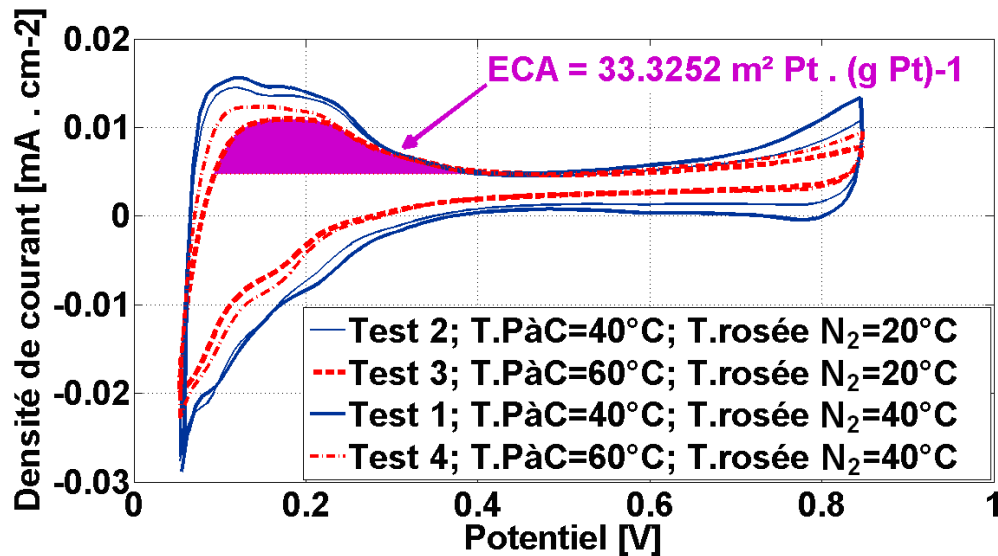


Figure III-2.2-1. Effet de la température de rosée de l'azote en amont de la PàC sur la surface électroactive (incertitude de mesure 2%).

Dans un premier temps, nous pouvons observer que les processus de désorption sont différents entre les tests [1,2] et [3,4].

Pour une température de PàC de 40°C (tests 1 et 2), et indépendamment de l'hygrométrie cathodique, il est possible de discerner deux pics de courant. Le premier se produit à un potentiel proche de 125 mV et fait référence à une désorption sur la surface

cristalline Pt(110) du platine. Tandis, que le second pic visible aux alentours de 225 mV correspond à la désorption des atomes d'hydrogène sur la surface Pt(100) du polycristallin [Vie03].

Pour une température de 60°C et indépendamment de l'hygrométrie cathodique, les voltammogrammes ne laissent pas apparaître de pic de courant, ce qui laisse à penser que la désorption des atomes d'hydrogène se produit uniformément sur les surfaces cristallines Pt(100) et Pt(110).

Ce changement dans la forme des graphes traduit des mécanismes de désorption bien distincts qui apparaissent indépendants de l'hygrométrie cathodique [Kim09], mais qui semblent fonction de la température de la PàC. Toutefois, les travaux de Jiang et al. montrent que seule l'humidité côté cathode joue un rôle sur la forme obtenue et sur les pics d'adsorption dans la zone d'adsorption/ désorption de l'hydrogène [Jia06]. Il convient donc de conclure qu'à la fois la température de la PàC et l'humidité côté cathodique jouent un rôle prépondérant sur les surfaces réactionnelles du platine.

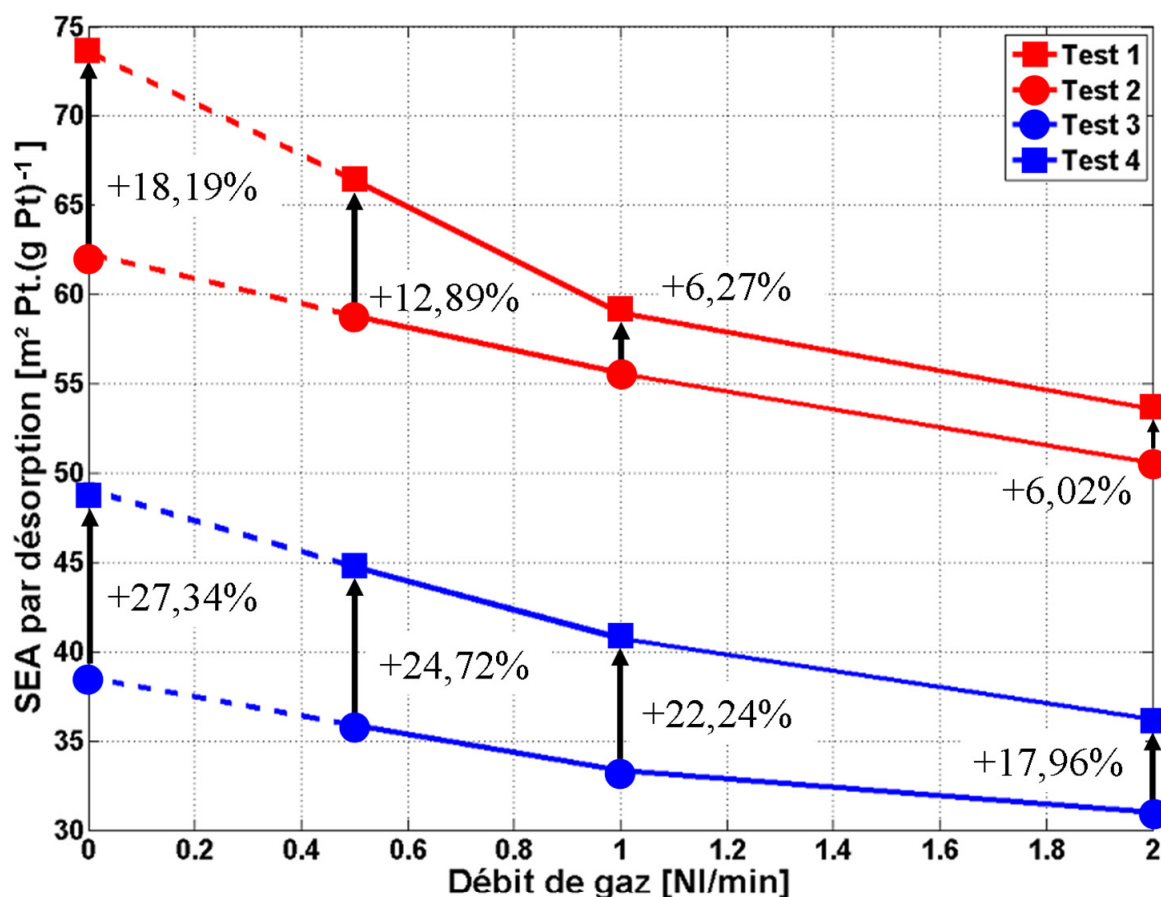


Figure III-2.2-2. Evolution de la Surface Electrochimique réellement Active (SEA) en fonction de la température de rosée de l'azote et des débits de gaz (H_2/N_2).

On observe aussi que la surface réellement active évolue de façon notable en fonction de l'hygrométrie cathodique. La figure III-2.2-2 fait apparaître les variations de la surface active en fonction de la quantité des gaz fournis à la PàC pour différentes températures de

PàC et hygrométries. Afin d'isoler l'impact de la température de rosée coté cathodique sur la surface active, les résultats ont été extrapolés pour « éliminer » l'effet du débit de gaz. L'extrapolation des données de la figure III-2.2-2 est réalisée en utilisant un algorithme « shape-preserving interpolation » (disponible sur Matlab) qui contrairement à un algorithme d'extrapolation linéaire permet de préserver la tendance des observations mesurées [Wan00].

Similairement aux travaux précédemment cités, une augmentation de l'hygrométrie cathodique allant de 31.7% (test 2) à 100% (test 1) contribue à une augmentation significative de la SEA de 18,19%. D'après les travaux de [Jia06], l'origine de cette mauvaise utilisation de la surface active cathodique est due à l'inamovibilité des protons dans la couche active. Cette hypothèse semble parfaitement expliquer la forte diminution de la SEA lorsque l'hygrométrie cathodique diminue de 37% à 11,7%. Cette hypothèse a été par la suite confirmée par les travaux récents de [Kim09].

La mesure du courant de double couche et donc de la capacité de double couche est un autre paramètre qui reflète l'accès des protons à l'interface catalyseur/ membrane. La capacité de double couche est définie par l'équation III-2.1-5. La capacité de double couche se mesure sur le plateau de courant dans la gamme de potentiel 0,4-0,5V (figure III-2.1-2). Le même principe d'extrapolation est appliqué pour la détermination de la capacité de double couche.

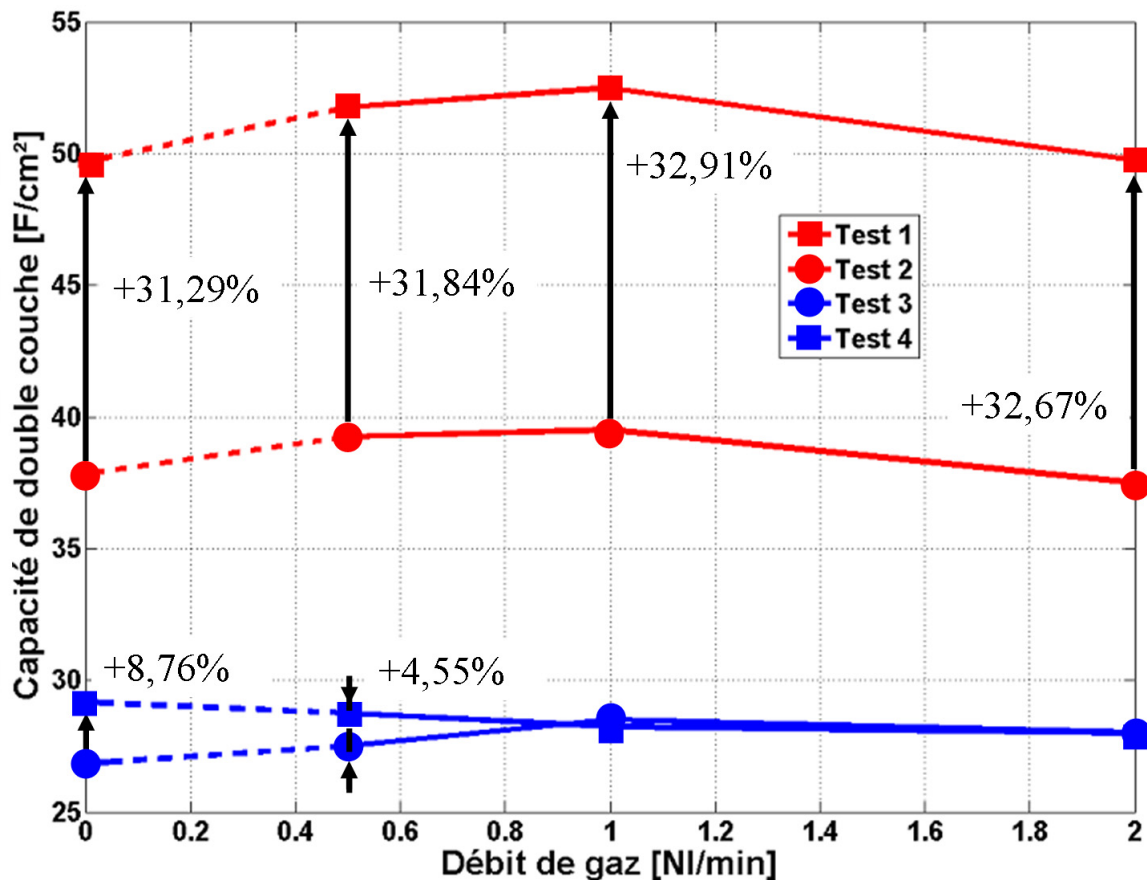


Figure III-2.2-3. Evolution de la capacité du courant de double couche en fonction de la température de rosée de l'azote et des débits de gaz (H₂/ N₂).

L'évolution du courant de double couche en fonction de l'hygrométrie cathodique est en concordance avec les mesures de la SEA. Elle confirme une réduction de la conduction protonique dans la couche active lorsque l'hygrométrie cathodique diminue. Cependant, les variations de la capacité de double couche (+ 31,29%) sont pratiquement deux fois plus importantes que les changements de la SEA (+ 18,19%) lorsque l'hygrométrie cathodique varie de 31,7% (test 2) à 100% (test 1). Cette différence de pourcentage s'explique par la difficulté des protons à se mouvoir dans la membrane et surtout aux environs de l'interface membrane/ électrode. Toutefois, les résultats des tests 3 et 4 qui ne sont pas toujours en rapport avec les variations de la SEA ne permettent pas d'étayer cette thèse.

En théorie, il est possible d'estimer la mesure du courant de perméation par une expérience de voltammétrie cyclique. Dans le tableau III-2.2-1, nous pouvons constater que les courants de perméation mesurés par la VC sont systématiquement supérieurs à ceux relevés à l'aide de la VBL. Néanmoins, l'impact de la température de fonctionnement sur la valeur du courant de perméation est similaire quelle que soit la méthode de mesure employée. Une température de fonctionnement supérieure implique une perméation plus importante de la membrane. Cependant, l'effet mineur de la température de rosée de l'azote sur le courant de perméation visible par la VBL ne semble pas être détecté lors d'une mesure par VC. Pour tenter d'expliquer les différences entre ces deux méthodes de mesures, il est important de prendre en compte le critère du temps de mesure et de préparation nécessaire pour chacune des expériences. En effet, d'après les travaux de Kumpulainen et al., le temps d'humidification et d'exposition aux gaz joue un rôle significatif dans la détermination des paramètres issus d'un voltammogramme cyclique [Kum02]. Cet aspect de la métrologie renvoie aux principes de stabilité du système vis-à-vis des contraintes appliquées. Et pour cette étude, nous n'avons pas pris en compte l'impact du temps sur nos mesures.

Enfin, nous pouvons observer sur la figure III-2.2-1 qu'une hygrométrie cathodique supérieure contribue à une augmentation néfaste du taux de réaction d'oxydation du platine, rendu visible par une augmentation du courant électrique dans la gamme de potentiel 0,7V-0,85V. Ce qui à terme contribue à la dissolution et/ ou à l'agglomération des nano grains de platine. Bi et al. ont démontré que le processus d'oxydation du platine était accéléré par une plus forte humidité ou activité de l'eau [Bi09]. Ils concluent que la quantité de platine oxydé puis redéposé dans la membrane à la cathode est trois fois plus importante pour une hygrométrie cathodique de 100% que pour une hygrométrie relative de 50%.

2.3- Application sur une PàC multi-cellules.

La voltammétrie cyclique a largement été employée par les chimistes/ électrochimistes pour la caractérisation d'électrodes placées dans un milieu prédéfini et maîtrisé. Par la suite, cette méthode fut employée sur des systèmes réels comprenant au moins deux électrodes, comme la PàC. Les besoins de systèmes énergétiques toujours plus puissants conduisent à additionner un nombre de plus en plus important, suivant l'application ciblée, de cellules

élémentaires. Les contraintes liées au fonctionnement multi-cellules impliquent des phénomènes à la fois couplés et différents sur chacune des cellules du générateur. Jusqu'à présent, la caractérisation des surfaces électrochimiques des cellules élémentaires d'un générateur nécessitait le démontage et l'analyse individuelle des cellules élémentaires. En procédant ainsi, les effets du fonctionnement en générateur complet n'étaient pas vraiment reproductibles.

La caractérisation du générateur complet ainsi que celle des cellules élémentaires constitue une importante source d'information vis-à-vis du diagnostic et de la maintenance d'un système PàC. Les mesures individuelles réalisées sur les cellules les plus « faibles » permettraient ainsi d'identifier et de remplacer uniquement les cellules en fin de vie.

L'application de la voltammétrie cyclique sur un générateur multi-cellules nécessite exactement le même procédé expérimental que celui défini dans la section 1.2.3 de ce chapitre. A l'exception près que la vitesse de balayage employée pour une VC est plus grande, entre 20 et 100 mV/s (voir équation III-1.3.3-2).

Pour réaliser les expérimentations sur multi-cellules, c'est un générateur PàC 5 cellules issu du programme GENEPAC [Ant07] qui est employé. Les expériences sont pratiquées sur un générateur neuf à une température ambiante de 80°C et pour des hygrométries relatives à l'anode et à la cathode de 45%. Les débits employés sont de 1,5 NI/min pour l'hydrogène à l'anode et de 3 NI/min pour l'azote à la cathode. Les pressions en sortie de la PàC sont régulées à 1,5 bar abs. Les tensions cellules ont été balayées à 50 mV/s tandis que la vitesse de balayage pour le générateur était de 200 mV/s, soit un peu moins que la valeur théorique et idéale de $5 \times 50 \text{ mV/s} = 250 \text{ mV/s}$ (voir équation III-1.3.3-2).

La figure III-2.3-1 montre les voltammogrammes relevés pour chacune des cinq cellules ainsi que pour le générateur complet. La figure III-2.3-2 quant à elle présente l'évolution des SEA mesurées par désorption des atomes d'hydrogène sur la couche active.

A partir de la figure III-2.3-1, on constate premièrement, au niveau de la forme des voltammogrammes une similarité des pics d'adsorption/ désorption sur l'ensemble des mesures réalisées sur le générateur et les cellules. Ce qui implique des mécanismes électrochimiques similaires et donc des conditions opératoires locales proches sur chacune des cellules.

Les SEA mesurées sur la figure III-2.3-2 n'indiquent pas d'évolution, de dégradations majeures dans les différentes couches actives des cellules. On observe cependant une réduction de 6% entre la SEA de la cellule n° 4 (73,3 m² Pt/g Pt) et celle de la cellule n° 5 (69,2 m² Pt/g Pt), ce qui tend à montrer de très légères dissimilarités dans la fabrication et l'assemblage des électrodes. On pourra remarquer aussi que l'évolution des SEA ne semble pas dépendante, ni fortement influencée par le design du générateur.

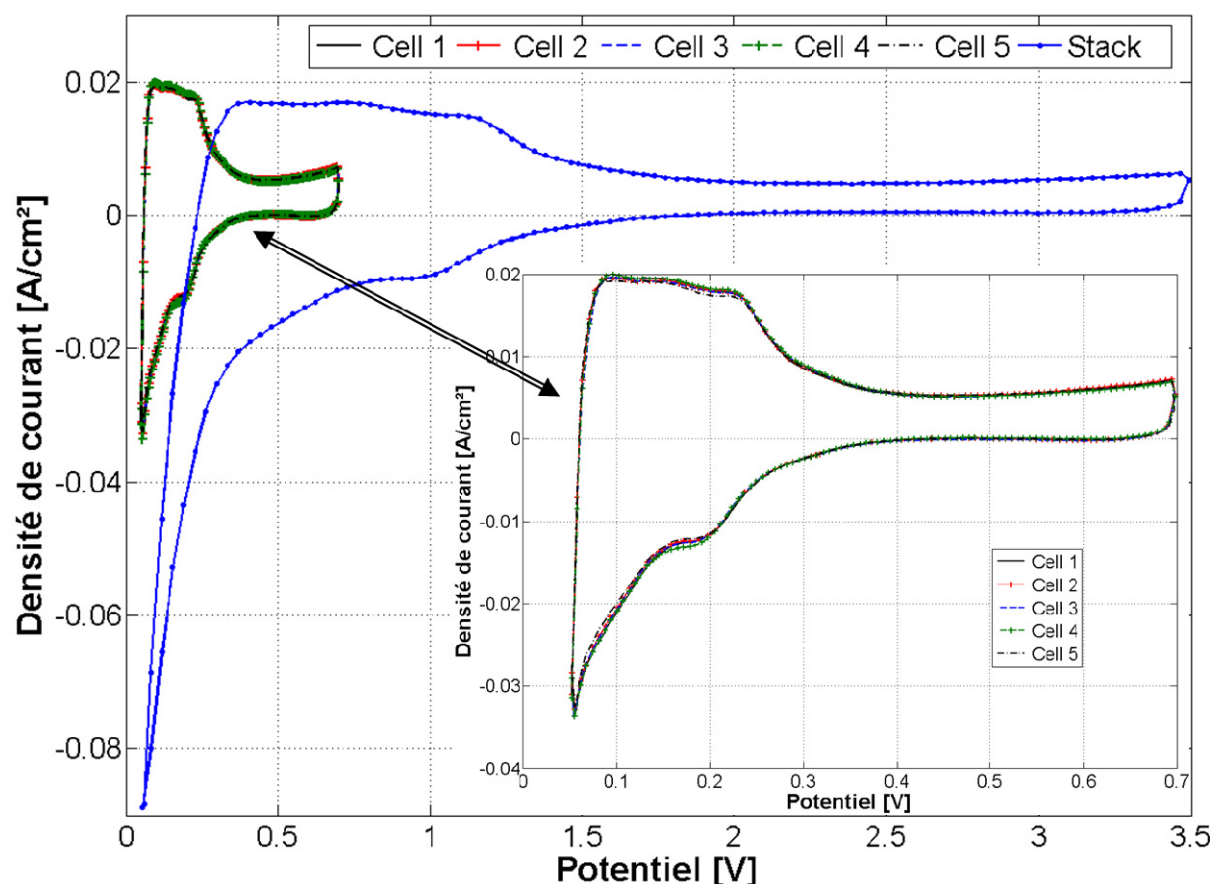


Figure III-2.3-1. Voltammogrammes cycliques réalisés sur une PàC de type GENEPAC 5 cellules (incertitude de mesure 2%).

On remarque qu'il existe une différence d'environ 9% entre la moyenne pondérée des cellules ($67,9 \text{ m}^2 \text{ Pt/g Pt}$) et la mesurée réalisée sur le générateur complet pour une vitesse de balayage de 200 mV/s ($74,0 \text{ m}^2 \text{ Pt/g Pt}$). Pour étayer cette différence, il convient de considérer, dans un premier temps, les vitesses de balayages employées pour mesurer la SEA sur les cellules et le générateur. Dans leurs travaux, Kim et al. ont étudié l'impact de la vitesse de balayage sur la valeur mesurée de la SEA [Kim09]. Ils conclurent que, dans la plage d'expérimentation investiguée, la surface électroactive diminuait lorsque la vitesse de balayage augmentait.

Dans cette étude, le rapport entre vitesse de balayage et nombre de cellules n'a pas été préservé conformément au principe de l'équation III-1.3.3-2, impliquant de ce fait une influence directe de la vitesse de balayage sur le résultat (SEA). Dans l'état actuel, dépendant de ce choix malencontreux, il est donc impossible de comparer directement les mesures des cellules et celle du générateur. Une première approche consisterait à extrapoler linéairement les mesures enregistrées pour une vitesse de balayage de 50 mV/s et à les rapporter à une vitesse de balayage de 40 mV/s afin de préserver le rapport (cellule/ vitesse de balayage) de l'équation III-1.3.3-2. D'autres expériences réalisées à différentes vitesses de balayage ont montré, par une extrapolation linéaire des données, qu'une réduction de la vitesse de balayage de 50 à 40 mV/s conduisait à une augmentation de $5,16\%$ de la valeur de la SEA. L'hypothèse

de linéarité entre vitesse de balayage et SEA n'est cependant pas tout à fait exacte [Kim09]. Néanmoins, et compte tenu de la faible excursion dans la gamme de vitesse de balayage investiguée ainsi que du travail de Kim et al. [Kim09], l'approximation linéaire reste acceptable. En prenant en compte l'effet de la vitesse de balayage, l'écart entre la moyenne pondérée des cellules (71,4 m² Pt/g Pt) et la valeur de la SEA mesurée sur le générateur (74,0 m² Pt/g Pt) est réduit à 3,64% (en considérant la mesure enregistrée aux bornes du générateur comme référence).

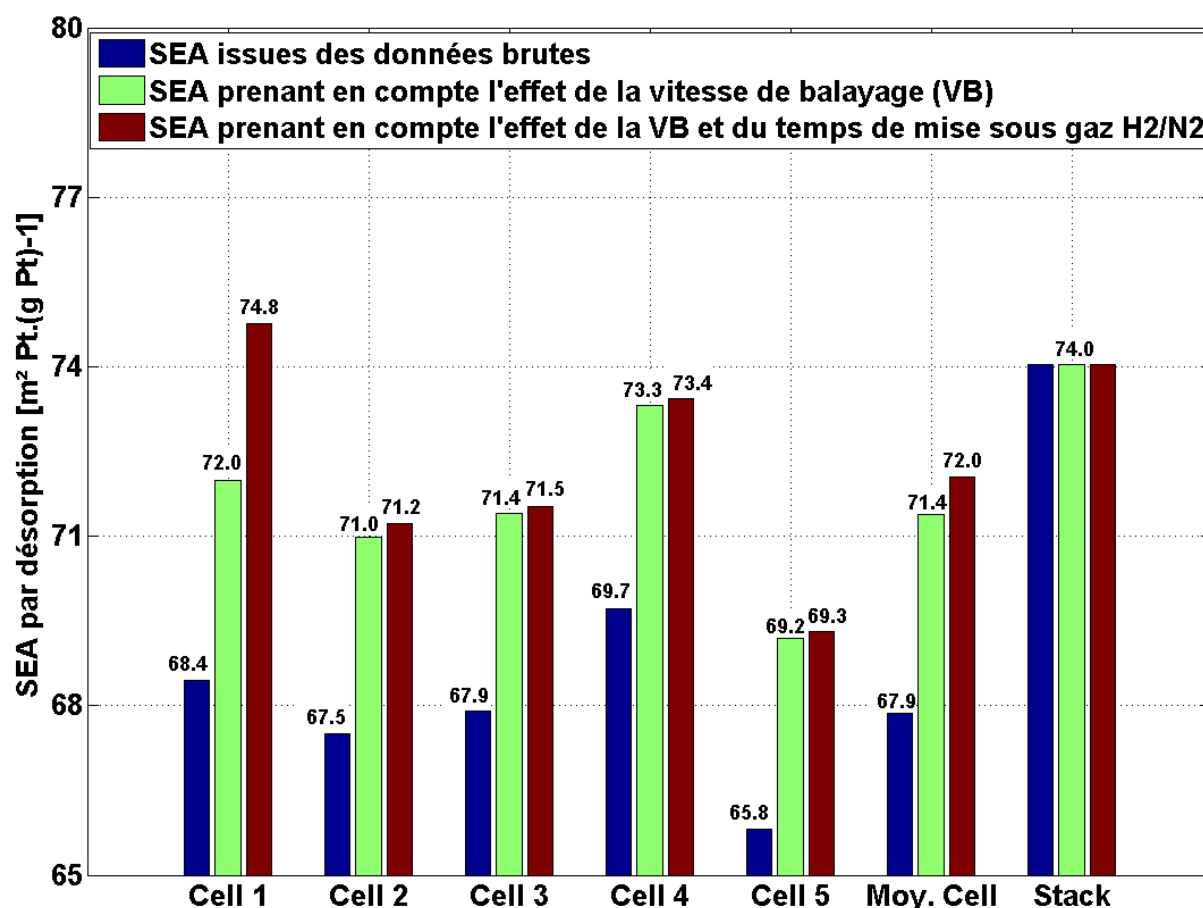


Figure III-2.3-2. Evolution de la surface électroactive sur un générateur 5 cellules en prenant en compte de l'effet de la vitesse de balayage et l'effet de la durée de la mise sous H₂/ N₂.

Dans leurs travaux, Kumpulainen et al. ont observé une relation étroite entre le temps de mise sous gaz humidifiés et la valeur de la SEA [Kum02]. D'après leurs résultats, la valeur de la SEA évolue sensiblement durant la première heure après la mise sous gaz réactif. Ne disposant pas de tels essais, nous avons repris les résultats de Kumpulainen et al. et les avons appliqués sur nos mesures. Dans notre cas, la cellule n° 1 a été caractérisée 40 minutes après la mise sous gaz H₂/ N₂ (46 minutes pour la cellule n° 2, 52 minutes pour la cellule n° 3, 56 minutes pour la cellule n° 4, 60 minutes pour la cellule n° 5 et 67 min pour la mesure du générateur complet). En fixant comme référence la mesure réalisée au niveau du générateur complet, les compensations à appliquer sont de : + 3,87% sur la cellule n° 1, + 0,32% sur la cellule n° 2 et enfin de + 0,16% sur les cellules n°3,4 et 5. En prenant en compte, l'effet

cumulé de la vitesse de balayage et de la durée de mise sous gaz H_2/N_2 avant la mesure, on constate que la cellule n°1 possède désormais la plus grande SEA cathodique du stack. De même, l'écart entre la mesure du générateur complet est de 2,78% par rapport à la moyenne des cellules.

Les résultats présentés et explicités montrent bien un lien étroit entre les mesures réalisées sur les cellules élémentaires et les mesures faites sur une PàC multi-cellules. Toutefois, des mesures complémentaires et ciblées permettraient une meilleure appréhension de la différence de 2,78% observée pour les SEA.

Conclusions.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté trois méthodes permettant de déterminer l'état de santé d'une membrane à base de polymère sulfoné présente dans un générateur PàC multi-cellules.

La première méthode développée au FC LAB consiste à arrêter l'alimentation en gaz réactifs de part et d'autre de la membrane et à surveiller l'évolution des tensions cellules à vide. Si une cellule présente un défaut d'étanchéité, sa tension va diminuer plus rapidement que celle des cellules en bon état. Nous avons d'abord pu mettre à profit cette technique pour déterminer la présence d'une cellule défaillante dans un générateur de faible puissance (100 W) composé de 3 cellules. D'autres expérimentations sur des générateurs plus imposants (de 500 W à 5 kW) ont aussi montré l'intérêt de cette méthode en permettant d'identifier plusieurs cellules défaillantes. Cette méthode est particulièrement adaptée pour détecter les cellules qui présentent des défauts d'étanchéité (au niveau des membranes et/ ou des joints) minimales, comme des déchirures, des craquelures ou des perforations. Le plus souvent, ces défauts contribuent à une perméation non négligeable des réactifs à travers la membrane.

La seconde méthode plus communément appelée voltammétrie à balayage linéaire utilise la mesure du flux de courant faradique résultant de l'oxydation de l'hydrogène présent à l'électrode cathodique pour déterminer l'état de santé d'une membrane polymère. Nous avons présenté la méthodologie ainsi que des résultats expérimentaux obtenus en appliquant cette technique initialement réservée à l'étude de cellules élémentaires à un générateur complet (stack). Nous avons pu constater, sur un générateur composé de 3 cellules élémentaires et ayant fonctionné près de 400 h, que les perméabilités unitaires des membranes étaient fonction de leurs positions dans le générateur. Enfin, nous avons présenté les influences de certaines conditions opératoires sur les niveaux de dégradations subies par la/ les membrane(s). Cette technique a montré tout son intérêt pour le diagnostic de générateurs multi-cellules. L'usage de cette méthode fine est particulièrement recommandé pour l'analyse de membranes présentant des dégradations/ imperfections minimales comme des trous.

La troisième méthode développée à l'institut Paul Scherrer consiste à mesurer le flux d'hélium contenu dans le mélange anodique (H_2/He_2) qui traverse la membrane à partir d'un spectromètre de masse. L'intérêt principal de cette méthode est de caractériser en situation de fonctionnement nominal la perméation des membranes. Néanmoins, le besoin d'un système de mesure onéreux (spectromètre de masse) rend peu plausible son utilisation en dehors d'un laboratoire. De plus, il n'est pas possible de déterminer la/ les cellule(s) défaillantes dans un générateur multi-cellules sans mesures complémentaires.

Un des inconvénients majeurs de ces trois méthodes est l'impossibilité d'analyser finement une membrane ayant une très forte perméabilité (rupture). En effet, la quantité importante de gaz réactifs (H_2, O_2) susceptibles de réagir entre eux présente un risque tant pour l'utilisateur que pour le matériel.

Dans le second chapitre de ce manuscrit, nous avons énuméré les intérêts de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) pour une application diagnostic dans le domaine des générateurs PàC. Cependant, et malgré l'obtention de nombreuses informations physiques sur le système étudié, la SIE ne permet pas d'obtenir directement des renseignements sur l'activité des couches actives. La voltammétrie cyclique est un outil de caractérisation fréquemment utilisé en complément de la SIE pour des études sur des électrodes séparées ou via des montages à deux électrodes avec une pseudo référence, comme par exemple l'anode dans une PàC. A notre connaissance, cette technique n'avait cependant pas été appliquée sur des générateurs multi-cellules. Nous avons présenté le principe de fonctionnement de cette technique ainsi que des résultats expérimentaux sur des PàC mono et multi-cellules. Les expérimentations menées sur générateurs ont permis d'obtenir des résultats montrant une bonne concordance avec les mesures enregistrées sur les cellules individuelles, ce qui tend à conforter la méthode expérimentale et la signification physique de cette mesure. En outre, nous avons mis en évidence l'impact de certains paramètres de caractérisation et de conditions opératoires sur l'activité de l'électrode cathodique. Nous avons pu ainsi observer, des différences de performances entre les différentes cellules pouvant atteindre 8%.

CHAPITRE 4

Caractérisation et diagnostic de PàC multi-cellules par réseaux bayésiens et reconnaissance de forme.

La durée de vie et la fiabilité des générateurs PàC peuvent être améliorées grâce à la mise en œuvre de moyens de caractérisation et d'identification adéquats permettant l'analyse des signatures fréquentielles de défauts de la PàC. Dans le cadre de ce travail, l'étape de diagnostic du générateur PàC sera entreprise en ayant recours à une approche par reconnaissance de forme (réseau bayésien). Celle-ci, par rapport aux approches physiques, présente l'avantage d'être généralement plus rapide car elle nécessite une connaissance moins pointue des phénomènes physiques mis en jeu. Elle est aussi moins contrainte par les modes de résolution numérique des équations, souvent complexes à gérer lorsque les phénomènes physiques de la PAC sont décrits de manière fine. En outre, cette dernière voie conduit généralement à des modèles fortement non linéaires et la conception d'observateurs dédiés au diagnostic de tels systèmes est un problème difficile à résoudre [Di06],[Di07],[Ben07].

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons brièvement la PàC étudiée expérimentalement et fournie par la société 3M. Nous introduirons les principales caractéristiques géométriques de la PàC ainsi que les conditions opératoires nominales définies par le constructeur. Dans un deuxième temps, nous donnerons des informations sur le banc de caractérisation utilisé pour nos essais.

Dans une seconde partie, nous évoquerons la méthode des plans d'expériences et son intérêt pour le diagnostic de PàC. Nous exposerons le plan d'expérience retenu pour l'étude de la PàC et l'impact des conditions opératoires sur le mode de fonctionnement de celle-ci. Nous concluons cette partie en présentant le protocole d'expérimentations choisi pour nos essais.

L'avant dernière partie présentera les résultats expérimentaux relevés par spectroscopie d'impédance électrochimique à l'aide de l'instrument développé et décrit dans la seconde partie de ce mémoire. Les spectres d'impédance ont été mesurés pour trois densités de courant moyennes, correspondant aux trois régimes dominant le fonctionnement d'une PEMFC équipée de membranes perfluorosulfonées : 0,2 ; 0,5 et 0,7 A.cm⁻². Pour illustrer les performances de la PàC, des courbes de polarisation ont aussi été enregistrées. Nous exposerons séparément les résultats issus des mesures sur générateur de ceux obtenus à partir des cellules élémentaires. Nous commenterons nos résultats expérimentaux par une analyse des courbes de polarisation et des spectres d'impédances. Nous finirons cette partie en faisant la synthèse des données disponibles et en identifiant les jeux de paramètres qui dégradent les performances de la PàC.

Nous concluons ce chapitre, en présentant l'approche bayésienne pour le diagnostic de PàC. Après une description sommaire du principe théorique des réseaux bayésiens, nous détaillerons le protocole visant le prétraitement des données et la construction de l'espace de représentation des données nécessaire à l'obtention d'une décision. Nous comparerons plusieurs approches en détaillant leurs avantages et leurs limites pour le diagnostic de PàC. Enfin, l'approche bayésienne sera appliquée aux données expérimentales collectées.

1- Présentation des moyens expérimentaux.

1.1- Pile à combustible 3M 20 cellules.

La PàC 3M comprend 20 cellules qui possèdent une surface active de 100 cm². Cette PàC capable de fonctionner aux réformats doit tolérer une concentration en CO de 10 ppm au maximum sans conditionnement particulier. Au-delà de 10 ppm et jusqu'à 50 ppm, 3M conseille d'ajouter une très faible quantité d'oxygène dans le mélange H₂/CO (« air-bleeding »). Fabriquées en époxy, les plaques terminales assurent la tenue mécanique de la PàC. Tandis que les plaques bipolaires en graphite assurent la distribution des gaz réactifs dans la PàC. Cette technologie a montré son efficacité dans l'obtention des performances électriques de la PàC, même si elle a aussi ses limites dans les rapports volumes/ puissance électrique et poids/ puissance électrique et dans sa capacité à être industrialisable à grande échelle. Une des particularités de cette PàC est liée à la position inhabituelle des entrées et sorties fluidiques sur les plaques terminales. En particulier, la sortie du circuit hydrogène est située à un niveau plus élevé que son entrée. Ceci pourrait avoir comme conséquence une accumulation d'eau sous forme liquide dans les canaux de distribution anodique pour les cellules situées à proximité de la sortie hydrogène.

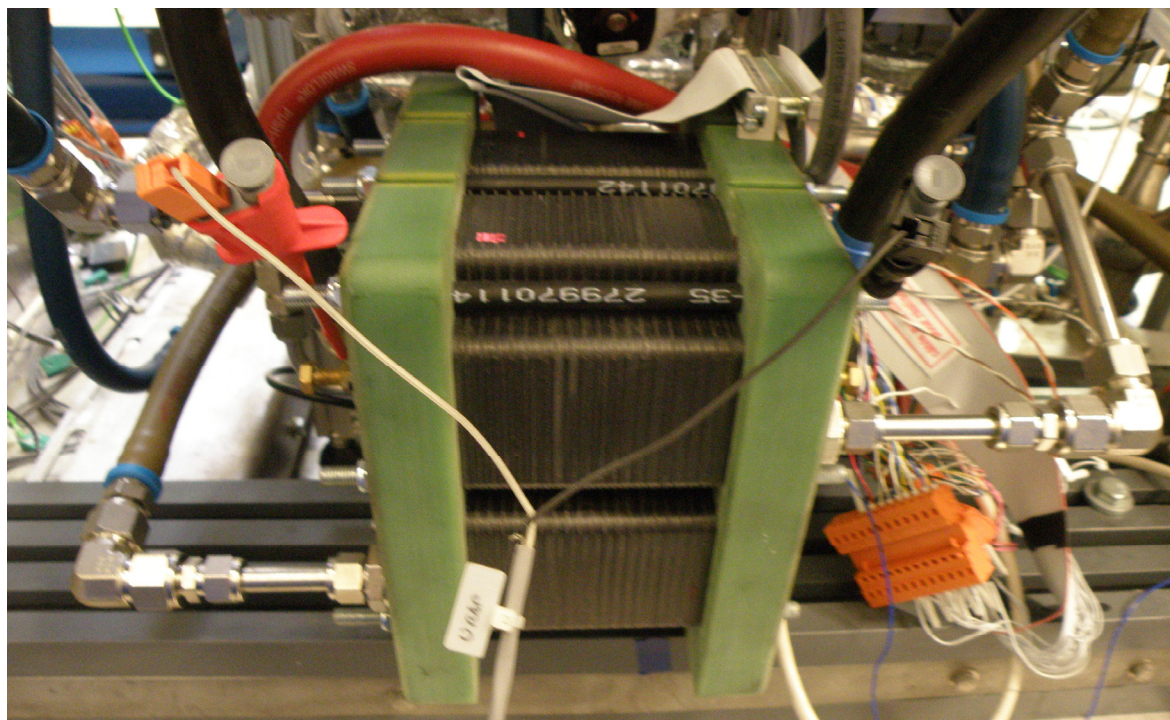


Figure IV-1.1-1. PàC 3M 20 cellules instrumentée et montée sur le banc de caractérisation 10 kW de FC LAB [Beg07].

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires nominales ainsi que les variations tolérées par le constructeur.

| Paramètres | | Amplitude tolérée |
|--|-----------|-------------------|
| Température [°C] | Référence | 80 |
| | Plage | 60-90 |
| Pression anode/cathode [bar abs.] | Référence | 1,5 |
| | Plage | 1-2 |
| Densité de courant [A/cm ²] | Référence | 0,5 |
| | Plage | 0-1 |
| Stoechiométrie anodique | Référence | 1,3 |
| | Plage | 1,2-3 |
| Stoechiométrie cathodique | Référence | 2 |
| | Plage | 1,5-3 |
| Hygrométrie anodique [%] | Référence | 50 |
| | Plage | 25-75 |
| Hygrométrie cathodique [%] | Référence | 50 |
| | Plage | 25-75 |
| Concentration en CO à l'anode [%] | Référence | 0 |
| | Plage | 0-50 ppm |

Tableau IV-1.1-1. Conditions opératoires principales de la pile 3M 20 cellules.

Dans la suite de ce chapitre, nous identifierons les différentes cellules par un numéro allant de 1 à 20, la cellule n°1 étant la cellule située au plus proche du pôle positif de la PàC (la cathode) et la cellule n°20 étant à l'autre extrémité de la PàC (pôle négatif).

1.2- Banc de caractérisation 10 kW.



Figure IV-1.2-1. Banc de caractérisation 10 kW [Beg07].

Le circuit d'alimentation cathodique peut être alimenté en air/ oxygène pour les modes de fonctionnements normaux ou en azote lors des phases de purges. Une vanne électrique trois voies assure la commutation entre air/ oxygène et azote. Le débit de gaz est mesuré et régulé par un contrôleur de débit massique en amont de la PàC. Les pressions dans le circuit cathodique sont contrôlées par des vannes de contre-pression proportionnelles (déverseurs) situées sur les échappements de la PàC.

Le circuit anodique est construit sur le même principe à l'exception près qu'une ligne supplémentaire en azote a été ajoutée afin d'inertiser la ligne, en cas d'arrêt d'urgence notamment.

Pour prévenir des surpressions lors de l'ouverture des lignes d'alimentation générale en gaz (en amont du banc), une électrovanne assure le passage temporaire des gaz directement à l'échappement du banc (sans passer par la PàC).

Deux humidificateurs à bulles, un dans le circuit anodique et l'autre sur le circuit cathodique, humidifient aux températures souhaitées les gaz secs en entrées. L'humidification est réalisée par le barbotage des gaz dans un réservoir d'eau déionisée. En sortie des humidificateurs, l'eau liquide drainée par le flux du gaz est séparée du mélange gazeux H_2/H_2O . Afin de maintenir l'hygrométrie relative contenue dans les gaz réactifs, des lignes chauffantes sont installées des sorties des humidificateurs jusqu'à la PàC. Ces lignes chauffantes sont capables de maintenir des températures allant jusqu'à 120°C. A proximité de la PàC et pour chacune des entrées et sorties fluidiques, on retrouve un thermocouple de type K pour la mesure de température des gaz, un capteur piézo-résistif pour la mesure de la pression dans les conduits d'alimentations et une mesure de l'hygrométrie relative.

Dans le circuit de refroidissement, deux capteurs mesurent respectivement le débit du fluide caloporteur (eau déionisée) et sa conductivité. Le circuit de refroidissement qui comprend une pompe à débit variable permet de réguler la température en sortie de la PàC grâce à une vanne 3 voies. Cette vanne ajuste la quantité d'eau chaude provenant d'un réchauffeur électrique et la quantité d'eau froide qui provient d'un échangeur thermique.

Concernant les paramètres électriques, les capacités du banc de caractérisation permettent d'étudier des PàC dont la puissance va jusqu'à 10 kWe sur une gamme de courant allant jusqu'à 500A. Pour ce faire, une charge électronique dynamique contrôlée de façon galvanostatique est utilisée. 50 voies d'acquisition sont dédiées à la mesure de tension de cellules unitaires. Enfin, une mesure d'impédance à 1 kHz est possible aux bornes du générateur uniquement. Celle-ci peut se faire de deux manières, par un milliohmètre ou par l'utilisation de la charge électronique dynamique et un traitement des données dans l'interface de pilotage.

Pour conclure, le contrôle et l'acquisition des données sont réalisés par un programme développé sur la base du logiciel Labview [Har08-2] dans un environnement Windows. L'ensemble des mesures analogiques à l'exception de la mesure de l'impédance de la PàC est fait à partir de cartes PXI 6070E qui numérisent les signaux à une fréquence d'échantillonnage de 1 KHz. Le programme de supervision inclut plusieurs routines qui permettent de mener automatiquement et de manière bien définie certaines mesures comme les courbes de polarisation.

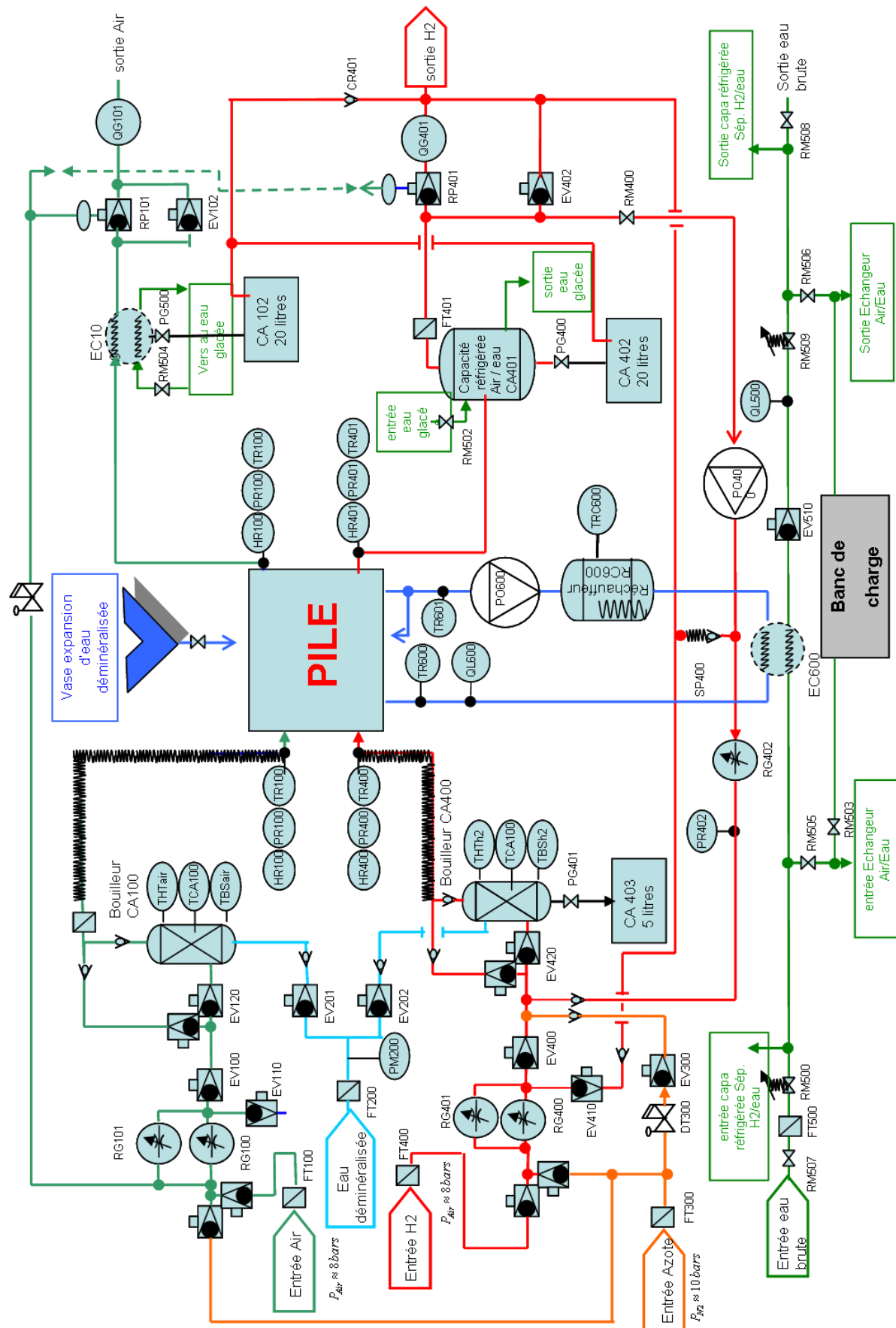


Figure IV.1.2-2. Schéma de la partie fluidique du banc 10 kW [Beg07].

2- Description du plan d'expériences.

2.1- Qu'est ce qu'un plan d'expériences et quelle est son utilité pratique ?

Dans toutes les sciences expérimentales, une organisation optimale des essais est visée de façon à obtenir des informations intéressantes et fiables tout en minimisant le nombre d'essais et donc leur coût. Les plans d'expériences sont une méthode mise au point par des statisticiens. Le but premier est de limiter et d'optimiser le nombre d'essais utiles à l'aide de méthodes logiques rigoureuses.

Couramment, nous utilisons des équations analytiques pour modéliser un système ou un phénomène physique.

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{Equation n° IV-2.1-1})$$

Où y représente la réponse du système modélisé, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ les différents facteurs sur lesquels l'utilisateur peut agir et $f()$ la fonction mathématique reliant la réponse du système aux différents facteurs.

Prenons l'exemple de l'étude d'une résistance électrique pour laquelle l'expérimentateur cherche à déterminer les effets de la température ambiante et du courant électrique sur la valeur résistive de celle-ci. Une représentation géométrique de l'équation n° IV-2.1-1 appliquée au cas de la résistance consisterait en un domaine d'étude en deux dimensions, dont l'axe des abscisses serait par exemple la température ambiante et celui des ordonnées le courant électrique (voir figure n° IV-2.1-1). Dans l'absolu, on définit des bornes supérieures et inférieures pour chacun des paramètres/ facteurs que l'on souhaite étudier. Ces bornes permettent de délimiter une surface sur laquelle l'ensemble des couples de notre exemple (courants électriques-température ambiante) est représenté. La méthode des plans d'expériences pouvant s'adapter à une multitude de domaines techniques, il convient d'adopter une convention de notation universelle. Dorénavant, les bornes supérieures seront notées +1 et par opposition, les bornes inférieures -1 (coordonnées centrées réduites). Pour les variables continues comme la température ou le courant électrique, nous pouvons définir des valeurs non entières comme -0,5 par exemple.

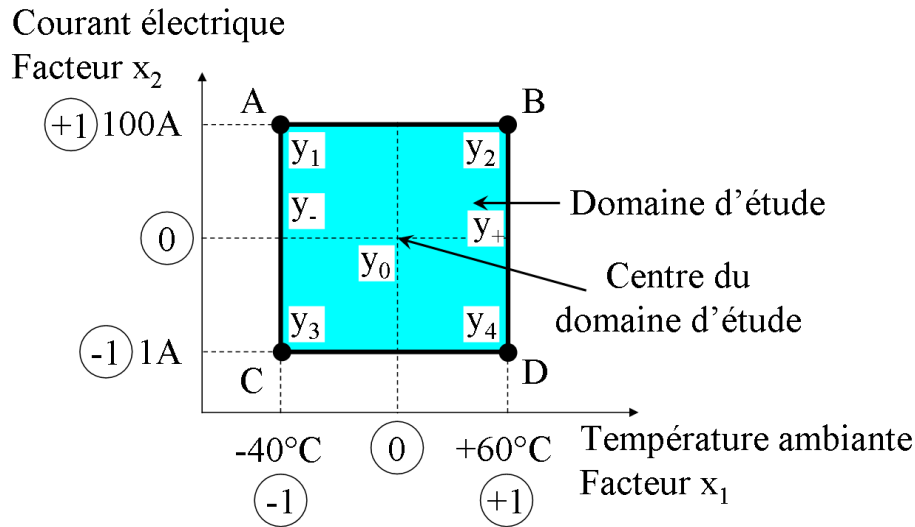


Figure IV-2.1-1. Définition du domaine d'étude pour notre exemple.

Le passage des coordonnées réelles aux coordonnées centrées réduites se fait très simplement en utilisant la relation suivante :

$$u = 2 \times \frac{x_n - \bar{x}_n}{x_n(\max) - x_n(\min)} \quad (\text{Equation n° IV-2.1-2})$$

Où u correspond à la variable centrée réduite dans l'intervalle $[-1 ; 1]$, x_n la variable d'origine dans l'intervalle $[-40^\circ\text{C} ; 60^\circ\text{C}]$, \bar{x}_n la moyenne de l'intervalle d'origine et $x_n(\max)$ et $x_n(\min)$ respectivement, les bornes supérieure et inférieure de la variable.

De cette façon, on définit le centre du domaine comme $[0 ; 0]$ en coordonnées centrées réduites ou $[50^\circ\text{C} ; 50,5\text{A}]$ en adoptant les coordonnées classiques.

Le domaine d'étude défini par la figure IV-2.1-1 correspond à la forme d'un plan factoriel complet à deux facteurs ou de manière plus générale à un plan factoriel complet à K facteurs dit 2^K . Le choix des meilleures expériences à retenir reste toutefois le problème majeur. La méconnaissance de la fonction f de l'équation n° IV-2.1-1 nous oblige à choisir une évolution type de la réponse aux variables. En première approche, un modèle mathématique du premier ordre est suffisant pour faire correspondre estimations et mesures avec une précision suffisante. Ce qui implique que seulement 4 essais, deux par paramètres et niveaux, sont nécessaires. Pour des plans factoriels complets et comportant K facteurs, la relation peut se présenter ainsi :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ij\dots k} x_i x_j \dots x_k \quad (\text{Equation n° IV-2.1-3})$$

Où a_0 et $a_{ij\dots k}$ représentent les inconnues à déterminer.

Dans notre exemple à deux facteurs, l'équation n° IV-2.1-3 s'écrit :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (\text{Equation n° IV-2.1-4})$$

Avec quatre inconnues a_0, a_1, a_2, a_{12} . Compte tenu de ces hypothèses, on démontre que le meilleur emplacement des points expérimentaux se situe aux quatre coins du domaine d'étude (points A, B, C, D) [Gou05]. Nous avons donc quatre équations à 4 inconnues :

$$\begin{cases} y_1 = a_0 + a_1 x_1(-40^\circ\text{C}) + a_2 x_2(100\text{A}) + a_{12} x_1(-40^\circ\text{C}) x_2(100\text{A}) & (\text{Equation n° IV-2.1-5}) \\ y_2 = a_0 + a_1 x_1(+60^\circ\text{C}) + a_2 x_2(100\text{A}) + a_{12} x_1(60^\circ\text{C}) x_2(100\text{A}) & (\text{Equation n° IV-2.1-6}) \\ y_3 = a_0 + a_1 x_1(-40^\circ\text{C}) + a_2 x_2(1\text{A}) + a_{12} x_1(-40^\circ\text{C}) x_2(1\text{A}) & (\text{Equation n° IV-2.1-7}) \\ y_4 = a_0 + a_1 x_1(60^\circ\text{C}) + a_2 x_2(1\text{A}) + a_{12} x_1(60^\circ\text{C}) x_2(1\text{A}) & (\text{Equation n° IV-2.1-8}) \end{cases}$$

Ces équations peuvent être présentées en utilisant les variables centrées réduites définies précédemment. On peut associer par ailleurs une matrice ou un plan d'expérience à notre figure géométrique.

| Expérience | Facteur x_1 (Température ambiante) | Facteur x_2 (courant électrique) | Produit $x_1 \times x_2$ |
|------------|---|---------------------------------------|--------------------------|
| y_1 ou A | -1 ou -40°C | +1 ou 100A | -1 |
| y_2 ou B | +1 ou +60°C | +1 ou 100A | +1 |
| y_3 ou C | -1 ou -40°C | -1 ou 1A | +1 |
| y_4 ou D | +1 ou +60°C | -1 ou 1A | -1 |

Tableau IV-2.1-1. Plan d'expérience complet à deux niveaux 2^2 .

Avec la notation des variables centrées réduites, les équations n° IV-2.1-5 à IV-2.1-8 peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} y_1 = a_0 - a_1 + a_2 - a_{12} & (\text{Equation n° IV-2.1-8}) \\ y_2 = a_0 + a_1 + a_2 + a_{12} & (\text{Equation n° IV-2.1-9}) \\ y_3 = a_0 - a_1 - a_2 + a_{12} & (\text{Equation n° IV-2.1-10}) \\ y_4 = a_0 + a_1 - a_2 - a_{12} & (\text{Equation n° IV-2.1-11}) \end{cases}$$

Dès lors que les mesures expérimentales ont été réalisées et les grandeurs d'intérêts (y_1, y_2, y_3, y_4) déterminées, nous pouvons résoudre le système à quatre équations et quatre inconnues présenté ci-dessus à l'aide d'une méthode par substitution ou élimination. Au final, la résolution de ce système nous donne :

$$\begin{cases} a_0 = (y_1 + y_2 + y_3 + y_4) / 4 & \text{(Equation n° IV-2.1-12)} \\ a_1 = (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4) / 4 & \text{(Equation n° IV-2.1-13)} \\ a_2 = (y_1 + y_2 - y_3 - y_4) / 4 & \text{(Equation n° IV-2.1-14)} \\ a_3 = (-y_1 + y_2 + y_3 - y_4) / 4 & \text{(Equation n° IV-2.1-15)} \end{cases}$$

Pour valider nos hypothèses initiales et notamment l'utilisation a priori d'un modèle du premier degré, il suffit de comparer la valeur expérimentale mesurée pour le centre du domaine [50°C ; 50,5A] avec la valeur calculée grâce à la théorie des plans d'expériences et du modèle choisi. Si les résultats théoriques et pratiques « concordent », on admet que le degré du modèle retenu est suffisant pour valider l'ensemble des calculs dans le domaine d'étude. A l'inverse, si les résultats diffèrent sensiblement des mesures, il convient d'augmenter l'ordre du modèle. Un ordre 2 est généralement suffisant.

Avec un ordre 2, le modèle défini dans l'équation n° IV-2.1-3 devient :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ij\dots k} x_i x_j \dots x_k + \sum a_{ii} x_i^2 \quad \text{(Equation n° IV-2.1-16)}$$

Pour notre exemple, l'équation n° IV-2.1-16 se simplifie en :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 \quad \text{(Equation n° IV-2.1-17)}$$

Il y a donc 6 inconnues à déterminer, ce qui nécessite au minimum 6 essais indépendants (sans interactions). Nous ne détaillerons pas plus l'approche par un modèle du second ordre. Néanmoins, si le lecteur souhaite plus d'informations sur la méthode de résolution, les critères d'optimisation du nombre d'essais et les différents plans d'expérience, il pourra lire le travail de Goupy [Gou05], et/ ou celui de Pillet [Pil92].

Pour l'instant, nous n'avons présenté que les plans factoriels complets. Toutefois, il est encore possible de réduire le nombre d'essai minimum à réaliser, en particulier grâce aux plans factoriels fractionnaires à deux niveaux (2^{K-1} avec K : le nombre de tests dans le plan complet). Pour quatre facteurs, un plan complet nécessite seize expériences (2^4). Avec un plan fractionnaire, nous n'avons plus besoin que de huit expériences (2^{4-1}). La difficulté consiste à choisir correctement les essais à conserver et ceux à rejeter. Ce choix ne peut se faire que grâce à la théorie des aliasés. Principe qui stipule que les effets principaux qui vont être déterminés à l'aide des expériences conservées doivent être les moins faussés possibles par les essais manquants/ supprimés. Les essais qui devront être conservés sont ceux dont le produit des facteurs est égal à -1 ou +1 (voir tableau IV-2.1-1). Dans notre exemple précédent, les essais [A ; D] ou [B ; C]. Pour interpréter les résultats d'un plan fractionnaire, il convient de savoir comment sont imbriqués (aliasés) les effets et les interactions.

2.2- Plan d'expérience retenu dans le cadre du projet DIAPASON.

L'objectif de ce plan est d'abord de provoquer l'apparition de phénomènes physiques connus (assèchement, noyage) pour induire des dégradations des performances de la PàC 3M. Le but étant ensuite de les détecter en mettant au point un outil de diagnostic des dégradations se produisant au sein du générateur.

Les défauts d'assèchement et de noyage sont la conséquence d'un déséquilibre entre les flux d'eau entrant, sortant et la quantité d'eau produite au sein de la PàC [You08]. Ces flux sont intimement liés aux conditions opératoires de la PàC, tels que :

- la température de fonctionnement du générateur,
- l'humidité contenue dans les gaz qui entrent dans la PàC,
- le débit molaire des gaz réactifs,
- l'amplitude du courant électrique.

Mais ils sont aussi fonction des propriétés fluidiques de la membrane et des couches de diffusion.

Parmi les différents paramètres opératoires susceptibles d'avoir un effet mesurable sur l'apparition des phénomènes précités, cinq facteurs seront étudiés :

- la température de fonctionnement de la PàC, T (°C).
- l'humidité relative du combustible, HR_a , définie par le point de rosée et la température d'entrée de l'hydrogène dans la PàC.
- l'humidité relative du comburant, HR_c , définie par le point de rosée et la température d'entrée de l'air dans la PàC.
- la sur-stœchiométrie en combustible, S_a , définie comme le rapport entre le débit molaire d'hydrogène entrant et celui nécessaire à la réaction électrochimique.
- la sur-stœchiométrie cathodique, S_c , définie comme le rapport entre le débit molaire d'oxygène entrant et celui nécessaire à la réaction électrochimique.

La pression absolue de fonctionnement n'a pas été considérée ici comme un paramètre majeur influant sur les phénomènes de dégradation que l'on souhaite étudier. Elle a donc été fixée à la valeur nominale recommandée par 3M, soit 1.5 bars absolus dans les compartiments anodique et cathodique.

Les niveaux choisis pour les variables du plan d'essais sont définis sur la base des bornes inférieures et supérieures des gammes de fonctionnement préconisées par le fabricant, et sur la base des gammes opératoires applicables aux dispositifs expérimentaux disponibles au FC LAB.

| Paramètres | Niveau -1 | Niveau +1 |
|---------------------|-----------|-----------|
| T [°C] | 60 | 80 |
| HR _a [%] | 35 | 75 |
| HR _c [%] | 35 | 75 |
| S _a [] | 1,8 | 3 |
| S _c [] | 2 | 3 |

Tableau IV-2.2-1. Valeurs des paramètres pour chaque niveau.

D'après la théorie des plans d'expériences, une étude complète de l'influence des 5 paramètres et de leurs interactions conduirait à réaliser $2^5 = 32$ expériences. Du fait de la durée nécessaire à la réalisation des expériences, un nombre aussi important d'expériences présente l'inconvénient majeur d'induire potentiellement un vieillissement important dans la réponse de la PàC, dont l'effet s'ajouterait à ceux des paramètres étudiés. De plus, un tel plan complet est inutile dans la mesure où il conduit à évaluer les effets de toutes les interactions, y compris celles d'ordre supérieur à 2, que l'on peut ici raisonnablement négliger.

| Manip n° | HR _a [%] | HR _c [%] | S _a [] | S _c [] | T [°C] |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------|
| 1 | 35 | 35 | 1.8 | 2 | 80 |
| 2 | 35 | 35 | 1.8 | 3 | 60 |
| 3 | 35 | 35 | 3 | 2 | 60 |
| 4 | 35 | 35 | 3 | 3 | 80 |
| 5 | 35 | 75 | 1.8 | 2 | 60 |
| 6 | 35 | 75 | 1.8 | 3 | 80 |
| 7 | 35 | 75 | 3 | 2 | 80 |
| 8 | 35 | 75 | 3 | 3 | 60 |
| 9 | 75 | 35 | 1.8 | 2 | 60 |
| 10 | 75 | 35 | 1.8 | 3 | 80 |
| 11 | 75 | 35 | 3 | 2 | 80 |
| 12 | 75 | 35 | 3 | 3 | 60 |
| 13 | 75 | 75 | 1.8 | 2 | 80 |
| 14 | 75 | 75 | 1.8 | 3 | 60 |
| 15 | 75 | 75 | 3 | 2 | 60 |
| 16 | 75 | 75 | 3 | 3 | 80 |

Tableau IV-2.2-2. Plan d'expérience factoriel fractionnel à deux niveaux.

2.3- Procédure des expérimentations sur la PàC 3M.

Lors d'une campagne d'essais, un état antérieur d'un système à un instant « t-1 » peut provoquer une influence sur l'état du système à l'instant « t » (influence de l'historique). Cette observation est encore plus vraie lorsque la transition entre les deux états s'effectue rapidement. Pour se prémunir de l'influence de ce facteur supplémentaire et donc pour réduire les erreurs liées à une dérive non-maitrisée de l'état du système, nous avons proposé un protocole de test qui a été appliqué pour chacune des expériences du plan d'expériences du tableau IV-2.2-2. Ce protocole vise à réaliser un point du plan d'expérience par journée d'essai et se traduit de la manière suivante :

- à t = 0min → Démarrage de la PàC : La température de la PàC augmente uniquement par l'intermédiaire du circuit de refroidissement primaire du banc de caractérisation. Aucun gaz réactif ni courant électrique n'est appliqué à la PàC.
- à t ≈ 30 min → Mise sous gaz réactifs et montée du courant électrique : Alimentation en gaz réactifs (aux consignes de référence) de la PàC, mise en chauffe des humidificateurs et application d'un faible courant électrique lorsque la température du circuit de refroidissement en sortie de la PàC atteint 40°C. La valeur du courant électrique est augmentée progressivement jusqu'à la valeur de référence (50A).
- à t ≈ 60 min → Stabilisation au point de référence : Une stabilisation de 30 minutes démarre lorsque les valeurs des paramètres du tableau IV-2.2-1 ont atteint les valeurs définies par l'expérience n°13 du tableau IV-2.2-2.
- à t ≈ 90 min → Passage aux conditions opératoires de l'expérience visée : L'ensemble des consignes des cinq paramètres est ajusté à l'expérience que l'on souhaite réaliser.
- à t ≈ 120 min → Stabilisation au point de test : Une stabilisation de 30 minutes démarre lorsque les valeurs des paramètres du tableau IV-2.2-1 ont atteint les valeurs définies de l'expérience souhaitée.
- à t ≈ 150 min → Caractérisation fréquentielle de la PàC : L'ensemble des cellules et du générateur complet est caractérisé par spectroscopie d'impédance à 50 A.
- à t ≈ 330 min → Augmentation du courant électrique : On augmente le courant électrique à 70 A, puis on laisse stabiliser pendant 30 min le système.
- à t ≈ 370 min → Caractérisation fréquentielle de la PàC : Les cellules présentant la meilleure et la plus mauvaise tension ainsi que les cellules d'extrémité, la cellule médiane et le générateur complet sont caractérisés par SIE à 70A.
- à t ≈ 400 min → Réalisation d'une courbe de polarisation descendante : On effectue une courbe de polarisation descendante entre 70 A et 0 A en 20 minutes en appliquant une routine automatique du logiciel de supervision lié au banc de

caractérisation.

à $t \approx 420$ min → Augmentation du courant électrique : On augmente le courant électrique à 20 A, puis on laisse se stabiliser la PàC pendant 30 min.

à $t \approx 450$ min → Caractérisation fréquentielle de la PàC : Les cellules présentant la meilleure et la plus mauvaise tension ainsi que les cellules d'extrémité, la cellule médiane et le générateur complet sont caractérisés par SIE à 20A.

à $t \approx 480$ min → Fin de l'expérience : Arrêt de l'expérience et mise à zéro des consignes. La PàC est finalement inertée avec de l'azote.

3- Analyse expérimentale des résultats.

Dans cette partie, nous présenterons les données expérimentales issues de la spectroscopie d'impédance électrochimique et des relevés de courbes de polarisation. Dans le but d'accéder à une plus grande clarté et à une meilleure compréhension, nous séparerons les mesures faites sur les cellules élémentaires de celles réalisées aux bornes de la PàC.

3.1- Analyse des données expérimentales sur l'empilement de cellules.

3.1.1- Caractérisation par courbe de polarisation.

La courbe de polarisation est la méthode de caractérisation la plus répandue à ce jour dans le domaine des PàC. Si cette méthode est plutôt restrictive en termes d'informations susceptibles d'être obtenues par la mesure de la ou des tension(s) et du courant par rapport à la SIE, elle présente l'avantage d'être simple et moins coûteuse que toutes les autres approches. De plus, elle permet de comparer directement les performances électriques de différentes technologies de PàC et/ ou de déterminer l'effet global des conditions opératoires. Noyage comme assèchement ont pour principe de réduire la tension du générateur et de limiter la plage d'utilisation en courant de la PàC.

L'ensemble des courbes de polarisations est mesuré par une procédure identique et dans le sens décroissant des courants (du courant maximal à 0A, par « marches d'escaliers »). Une durée de 20 min a été choisie pour l'acquisition d'une courbe de polarisation. Les consignes de courant et de débit de gaz sont modifiées simultanément toutes les 400 ms (temps de boucle du programme de supervision).

Nous pouvons dans un premier temps observer que la figure IV-3.1.1-1 ne présente pas les courbes de polarisation des expériences n°1, 4, 5, 10 et 12. En effet, pour ces points de fonctionnement, il n'a pas été possible de réaliser la mesure électrique par courbe de polarisation car certaines cellules dans le générateur présentaient des tensions soit instables,

(ce qui ne permettait pas de respecter notre protocole de test, ni de rendre stationnaire notre système) soit des tensions trop faibles ($< 0,3$ V) ayant comme conséquences possibles des dégradations/ vieillissement rapides de ces cellules.

Nous remarquons aussi que certaines courbes de polarisation n'ont pas débuté pour un courant électrique de 70 A mais pour un courant plus faible, pour les mêmes raisons que celles citées précédemment.

Pour les expériences restantes, on observe que l'expérience n°6 conduit aux meilleures performances électriques de la PàC pour des densités de courant élevées. Cet essai est conduit avec un facteur de stœchiométrie cathodique supérieur de un point par rapport à la référence du constructeur 3M, mais aussi avec un jeu d'hygrométrie relative plus important à la cathode qu'à l'anode. Cet essai tend à montrer que l'équilibre subtil entre les flux d'eau dans la PàC est optimum pour ce jeu de paramètres. Du fait de la différence de niveau entre les hygrométries anodique et cathodique mais aussi des performances électriques pour ce jeu de paramètre, nous pouvons croire que la diffusion d'eau par rétro-diffusion (de la cathode à l'anode) est plus importante que la diffusion d'eau draguée par électro-osmose (de l'anode à la cathode). La tendance prise par la courbe de polarisation de l'expérience n°16 semble confirmer cette conclusion. En effet, et malgré une stœchiométrie et une humidité relative anodique plus élevées, les performances électriques sont légèrement en retrait. Ce qui peut être indicateur d'un noyage (léger).

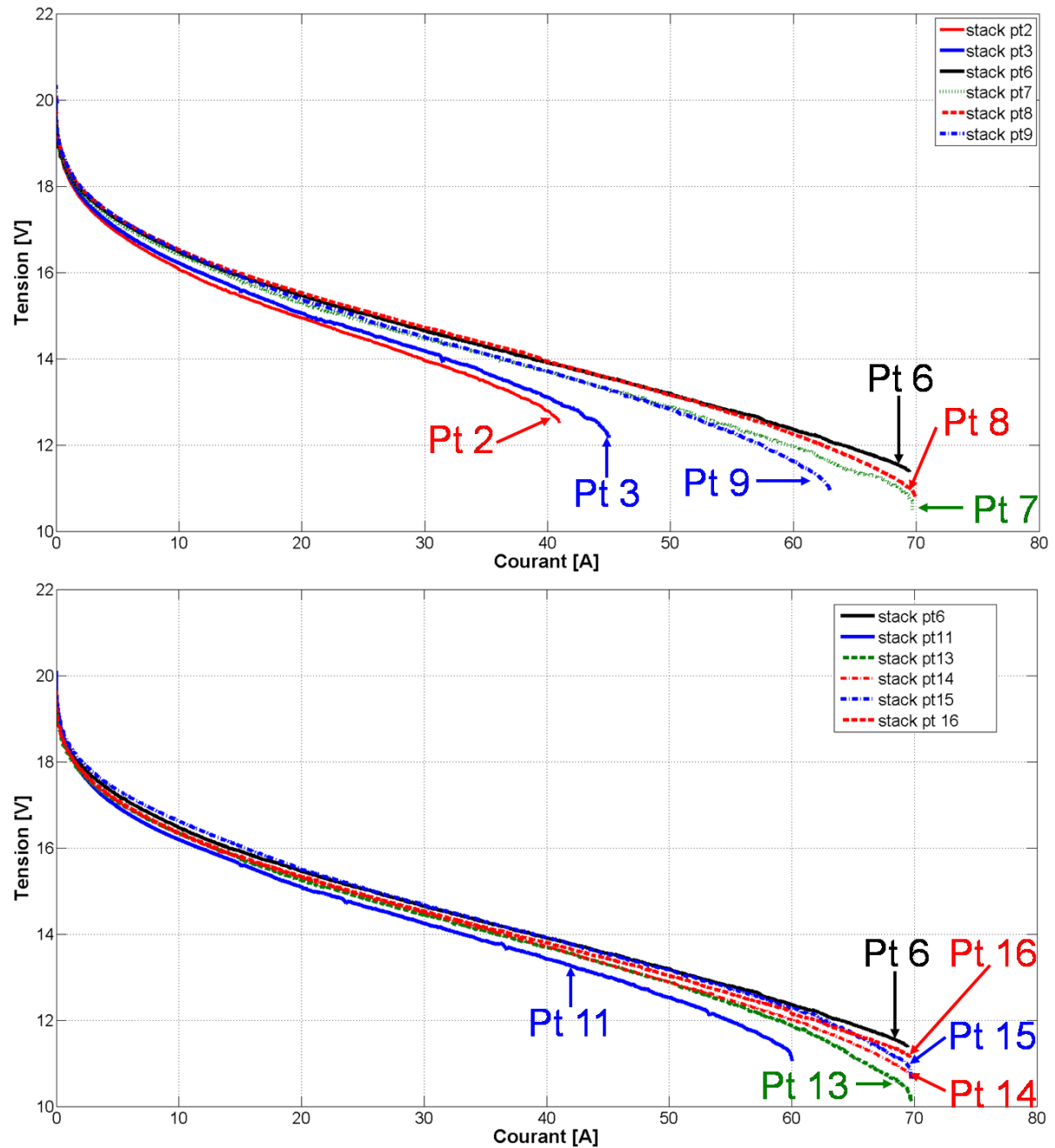


Figure IV-3.1.1-1. Courbes de polarisation relevées pour l'empilement de cellules et pour les différentes expériences définies dans le tableau IV-2.2-2.

Des effets plus prononcés d'un noyage (partiel) sur les performances électriques de la PàC sont visibles sur les courbes de polarisation des expériences n°13, 14, 15. D'après les résultats de la figure IV-3.1.1-1, l'expérience n°13 semble la plus exposée au problème du noyage. En effet, pour des densités de courant élevées (proches de 70 A), on observe une rapide chute de la tension du générateur (tension de stack proche de 10 V, soit une tension moyenne de 0,5 V par cellule unitaire). Ce constat peut s'expliquer par les difficultés de diffusion des réactifs vers les couches catalytiques, notamment côté cathodique. En effet, les bilans d'eau à l'anode et à la cathode n'autorisent pas (contrairement au cas de l'expérience n°6) une importante rétro-diffusion de l'eau présente à la cathode jusqu'à l'anode. Les

conditions opératoires de l'expérience n°13 sont d'ailleurs propices aux phénomènes de noyage (des hygrométries relatives élevées et des débits molaires faibles). Néanmoins il n'est pas possible de comparer et de quantifier directement le degré des états de noyages pour les expériences n°13, 14, 15, car nous travaillons à partir d'un plan factoriel fractionnaire avec des interactions plus ou moins fortes suivant les facteurs.

A l'inverse, lorsque le bilan en eau est déficitaire dans les différents compartiments de la PàC, on parle cette fois d'assèchement. Une conséquence d'un assèchement modéré sur les performances de la PàC est visible dans les résultats des expériences n°2 et n°3. En effet, pour ces tests, on constate qu'il n'a pas été possible de dépasser un courant de 45 A environ sans provoquer de très fortes instabilités sur certaines cellules élémentaires. L'assèchement se traduit par une réduction de la conductivité ionique dans la membrane mais aussi dans l'ionomère des couches catalytiques, ce qui provoque une diminution des cinétiques de réduction et d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène respectivement. Les effets d'un assèchement sont aussi visibles dans une moindre mesure pour les expériences n°9 et n°11.

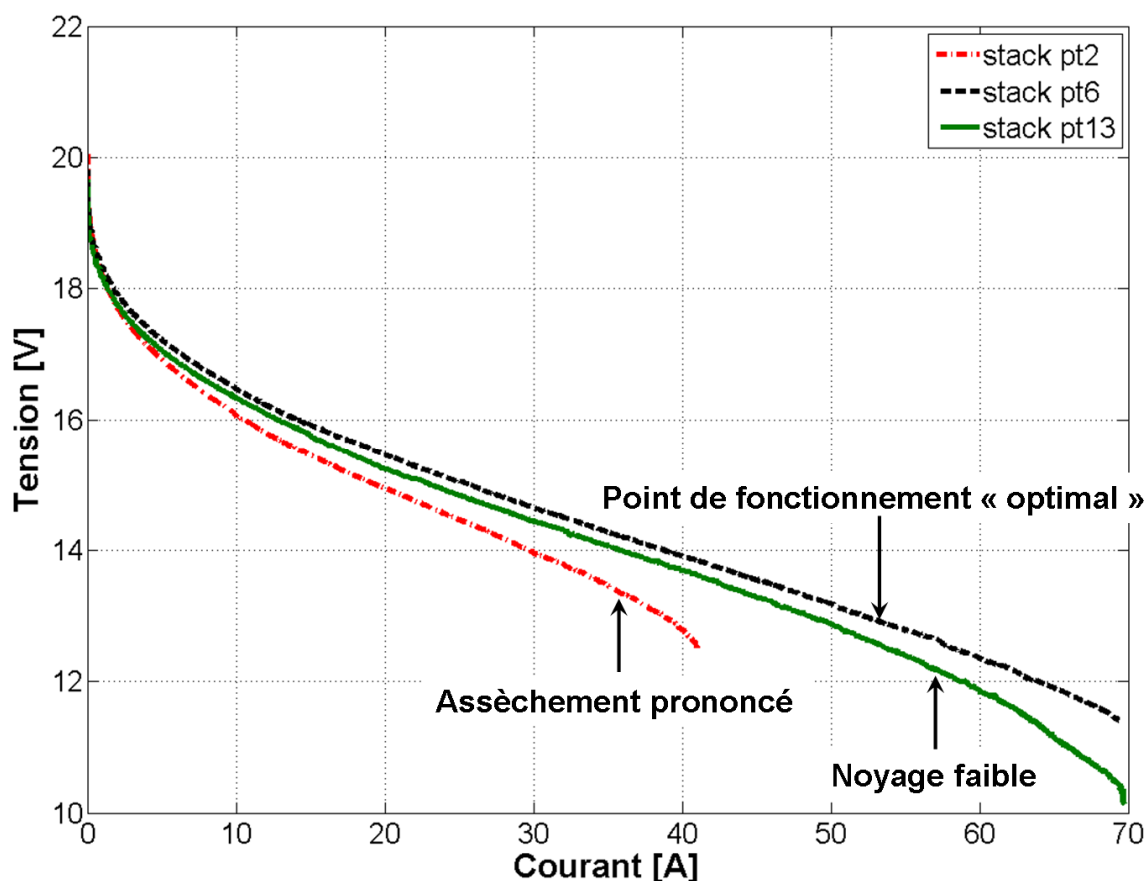


Figure IV-3.1.1-2. Illustration des effets d'un défaut d'assèchement et de noyage sur l'empilement de cellules.

Concernant les expériences n°7 et n°8, il n'est pas possible à ce stade d'indiquer les causes qui réduisent les performances de la PàC.

3.1.2- Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les mesures des impédances du générateur PàC ont été réalisées grâce à l'outil présenté dans la seconde partie de ce mémoire. Des mesures fréquentielles ont été réalisées pour trois niveaux de densité de courant : 0,2-0,5-0,7 A/cm². Pour les densités de courant de 0,2 et 0,7 A/cm², la SIE n'a pas été réalisée sur toutes les cellules de la PàC, mais uniquement sur les cellules présentant la meilleure et la plus mauvaise tension ainsi que sur les cellules d'extrémités, la cellule médiane et le générateur complet. Comme cela a déjà été indiqué, nous avons fait ce choix afin de limiter les dégradations irréversibles au niveau des matériaux de la PàC et pour permettre la réalisation d'une expérience par jour. Toutefois, pour une densité de 0,5 A/cm² (densité de référence), l'ensemble des cellules a été caractérisé ainsi que le générateur complet.

Les paramètres utilisés lors des caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique sont énumérés dans le tableau IV-3.1.2-1 :

| Paramètres | J=0,2 A/cm² | J=0,5 A/cm² | J=0,7 A/cm² |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Courant d'excitation crête à crête [A] | 3 | 5 | 5 |
| Fréquence de départ (fd) [kHz] | | 5 | |
| Fréquence de fin (ff) [mHz] | | 50 | |
| Fréquence de coupure (fc) [Hz] | | 1 | |
| Nombre de points par décade en hautes fréquences [ff,fc] | | 10 | |
| Nombre de points par décade en basses fréquences [fc,ff] | | 5 | |
| Nombre de périodes de validation en hautes fréquences | | 10 | |
| Nombre de périodes de validation en basses fréquences | | 5 | |

Tableau IV-3.1.2-1. Récapitulatif des principaux paramètres utilisés lors des mesures par SIE.

A- Pour une densité de courant de 0,2 A/cm².

Cf Annexe.

B- Pour une densité de courant de 0,5 A/cm².

Contrairement à la densité de courant de 0,2 A/cm² (résultats présentés en annexe), une densité de 0,5 A/cm² est beaucoup plus significative d'un point de vue applicatif. A cette densité de courant, il est encore possible de mettre en évidence les expériences provoquant un assèchement sévère de la PàC, mais aussi celles qui provoquent un noyage prononcé. Pour cette densité de courant, il n'a pas été possible de réaliser de SIE pour les expériences 1, 2, 4,

10, 12, soit les expériences provoquant les assèchements de la PàC les plus francs.

Dans un premier temps, nous pouvons constater que les artefacts de mesure visibles sur les figures IV-3.1.2-1 et IV-3.1.2-2 (voir annexe du chapitre 4) et pour une densité de courant de 0,2 A/cm² ont disparu pour une densité de courant de 0,5 A/cm². Cela vient probablement de la valeur plus faible du rapport entre courant d'excitation et courant de polarisation pour une densité de 0,5 A/cm². Yuan et al. ont montré toute l'importance du choix de l'amplitude du courant d'excitation vis-à-vis de la réponse de la PàC et de la présence d'artefacts [Yua06-1],[Yua06-2].

Nous pouvons aussi remarquer sur l'ensemble des spectres d'impédance que les problèmes de diffusion de matière (notamment d'oxygène) sont prépondérants dans la forme de la réponse fréquentielle de la PàC. Pour les spectres d'impédances qui ont pu être relevés, l'expérience n°3 est la plus contraignante, tandis que l'expérience n°6 est la plus favorable vis-à-vis de la PàC investiguée.

Pratiquement à l'inverse des constations précédemment faites pour une densité de courant de 0,2 A/cm² (voir annexe du chapitre 4), on remarque que les spectres d'impédances les plus « petits » présentent trois boucles distinctes. A l'opposé, les spectres d'impédances les plus imposants présentent uniquement deux arcs de cercle. A l'exception de l'expérience n°7, la présence de deux boucles, dont la hauteur et le diamètre de l'arc de cercle basse fréquence sont nettement supérieurs à ceux en haute fréquence, coïncident avec une stœchiométrie cathodique de 2. Ce comportement traduit un état d'appauvrissement en oxygène à la cathode couplé ou non à un excès d'eau dans la PàC. Par ailleurs, ce phénomène influe de façon importante sur la résistance de polarisation.

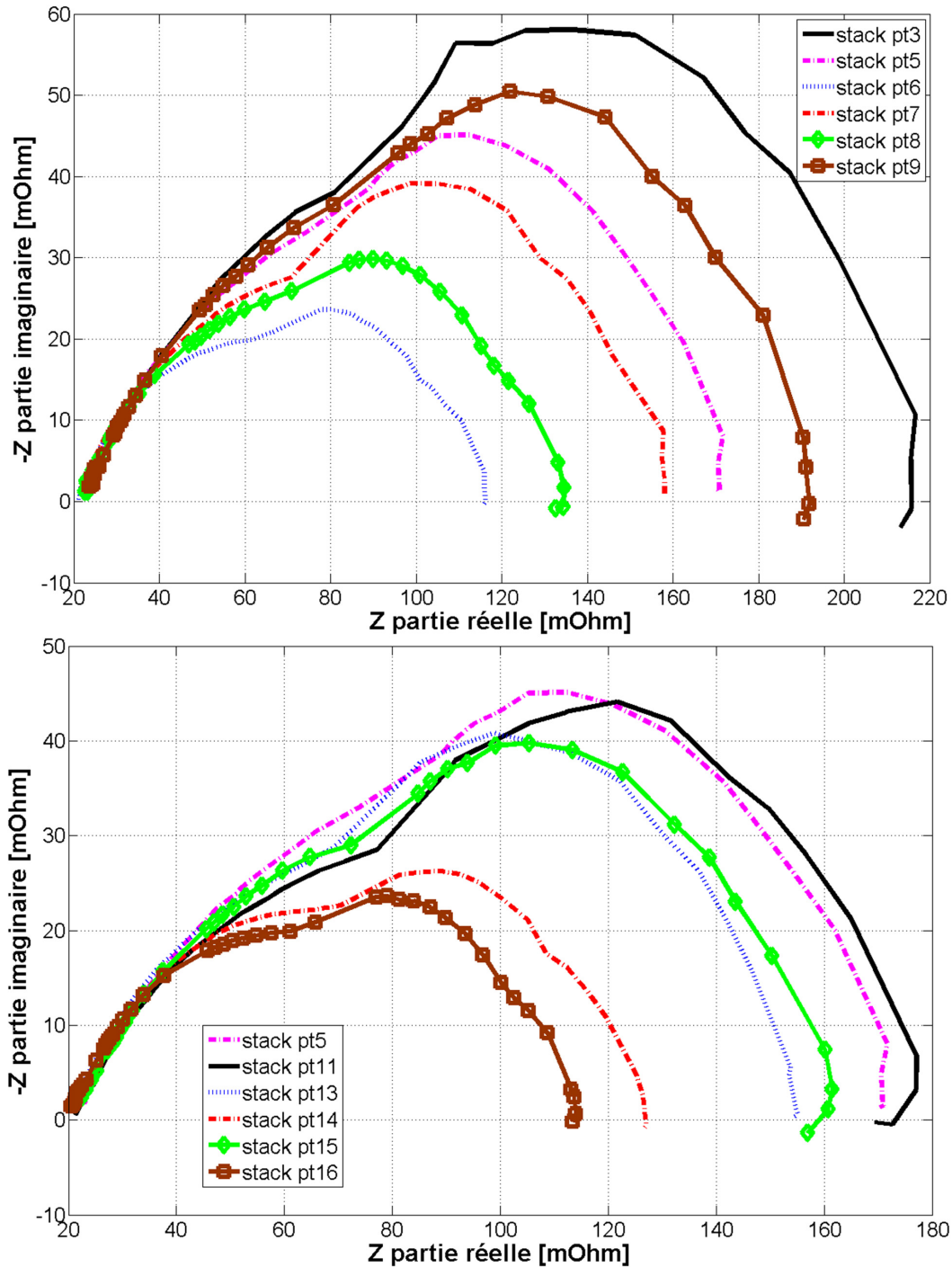


Figure IV-3.1.2-3. Spectres d'impédance relevés pour l'empilement de cellules et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,5 \text{ A/cm}^2$).

Sur les courbes de la figure IV-3.1.2-4 (image inférieure), on observe que la partie linéaire présente une pente voisine de 45° . Cette zone linéaire traduit les effets de la double couche électrochimique et du transfert de protons dans la couche catalytique. D'après Eikerling et Al., une pente de 45° est synonyme d'une limitation dans le transfert des protons à la surface catalytique [Eik99].

Concernant la résistance haute fréquence (résistance cumulée qui regroupe les résistances : de la membrane, des interconnexions, des plaques bipolaires, des plaques terminales, des GDL et des électrodes), nous pouvons voir que les résultats ne font pas apparaître de variations importantes entre les expériences. Néanmoins, les assèchements que nous avons considérés comme modérés restent visibles sur les expériences n°3 et 9.

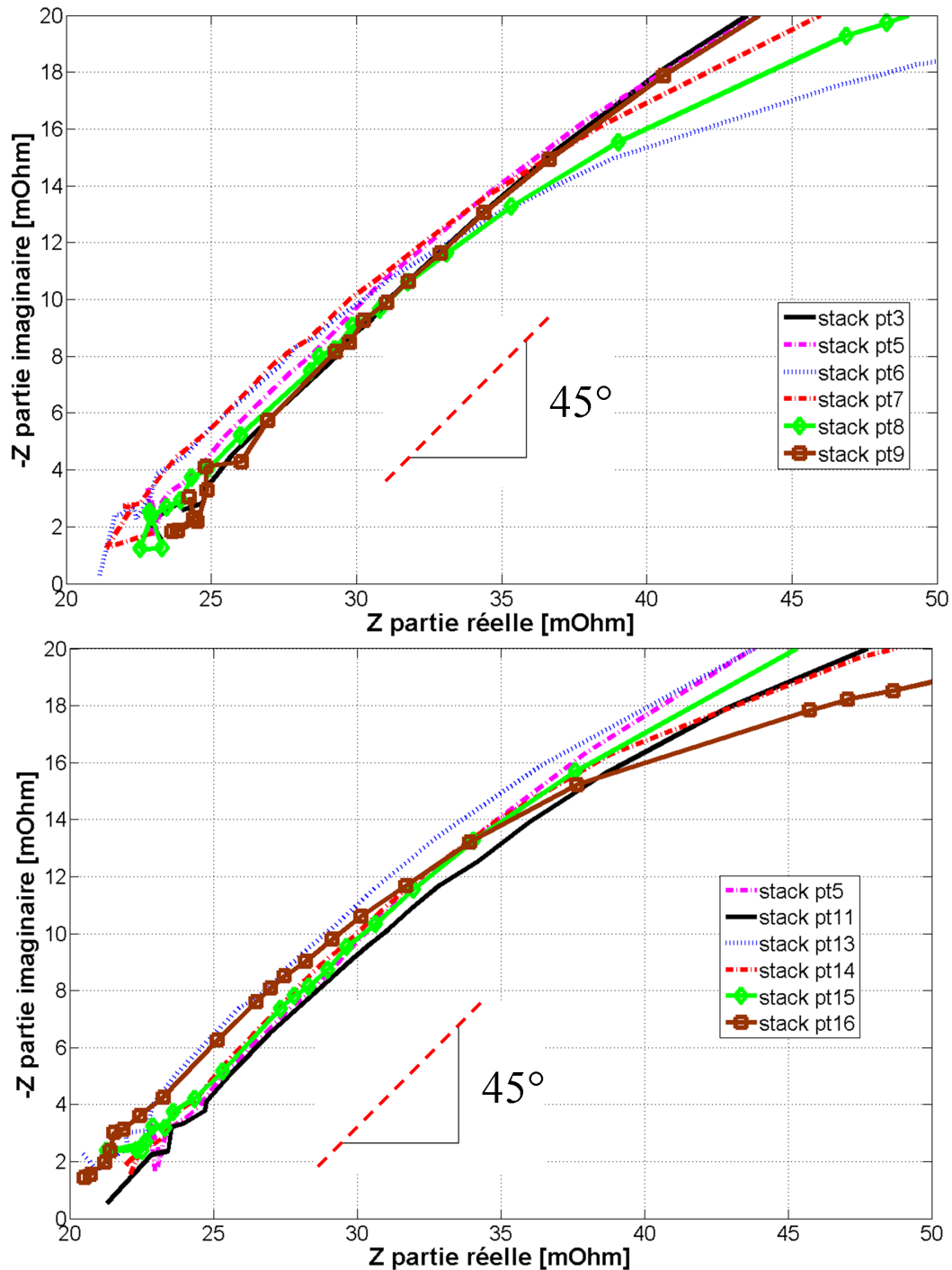


Figure IV-3.1.2-4. Zoom sur les spectres d'impédance relevés pour l'empilement complet des cellules et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,5 \text{ A/cm}^2$).

C- Pour une densité de courant de 0,7 A/cm².

Cf Annexe.

3.2- Analyse des données expérimentales sur les cellules unitaires.

3.2.1- Caractérisation par courbe de polarisation.

L'étude et la mesure des caractéristiques électriques des cellules unitaires constituent une importante source d'information en vue du diagnostic. De nombreux modèles ont encore tendance à considérer un comportement identique entre les cellules [Jia09],[Uzu06]. Pourtant, suivant les technologies employées dans la PàC, des disparités importantes ainsi que des hétérogénéités dans le vieillissement des cellules peuvent apparaître [Her06-1].

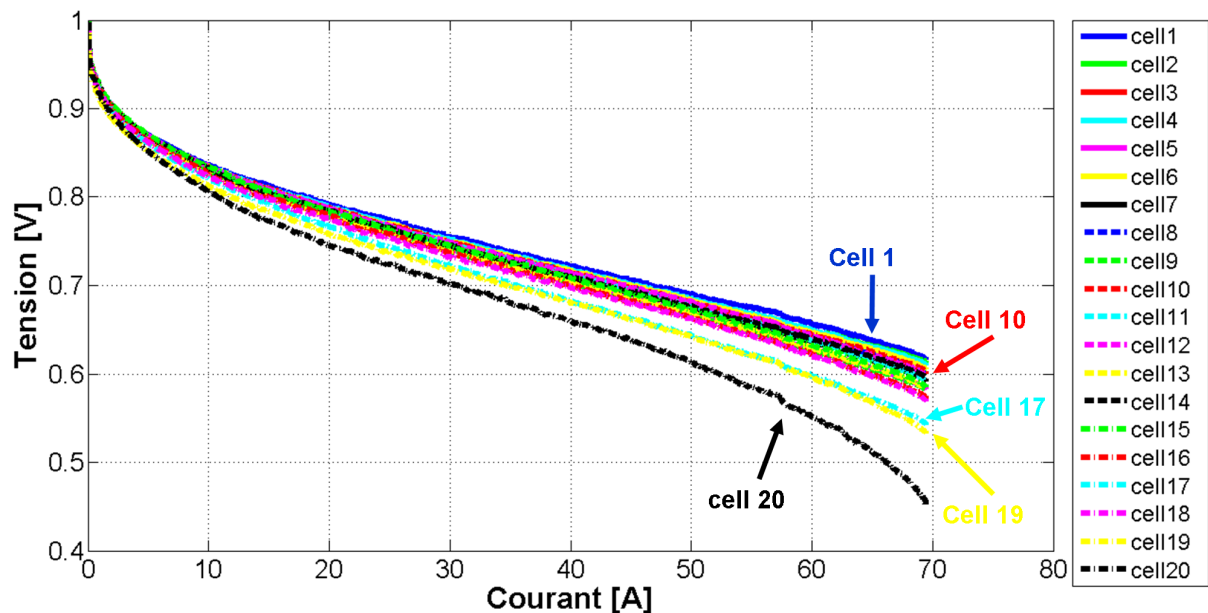


Figure IV-3.2.1-1. Illustration des hétérogénéités dans les tensions cellules de la PàC (expérience n°6)

Sur la figure ci-dessus, nous pouvons clairement observer des comportements variés entre les cellules. Nous pouvons remarquer une différence très significative de 165 mV (-26,7%) entre la tension de la cellule n°1 et la cellule n°20 pour un courant de 70 A. Nous ne présenterons par la suite que les résultats sur les cellules n°1, 10 et 20.

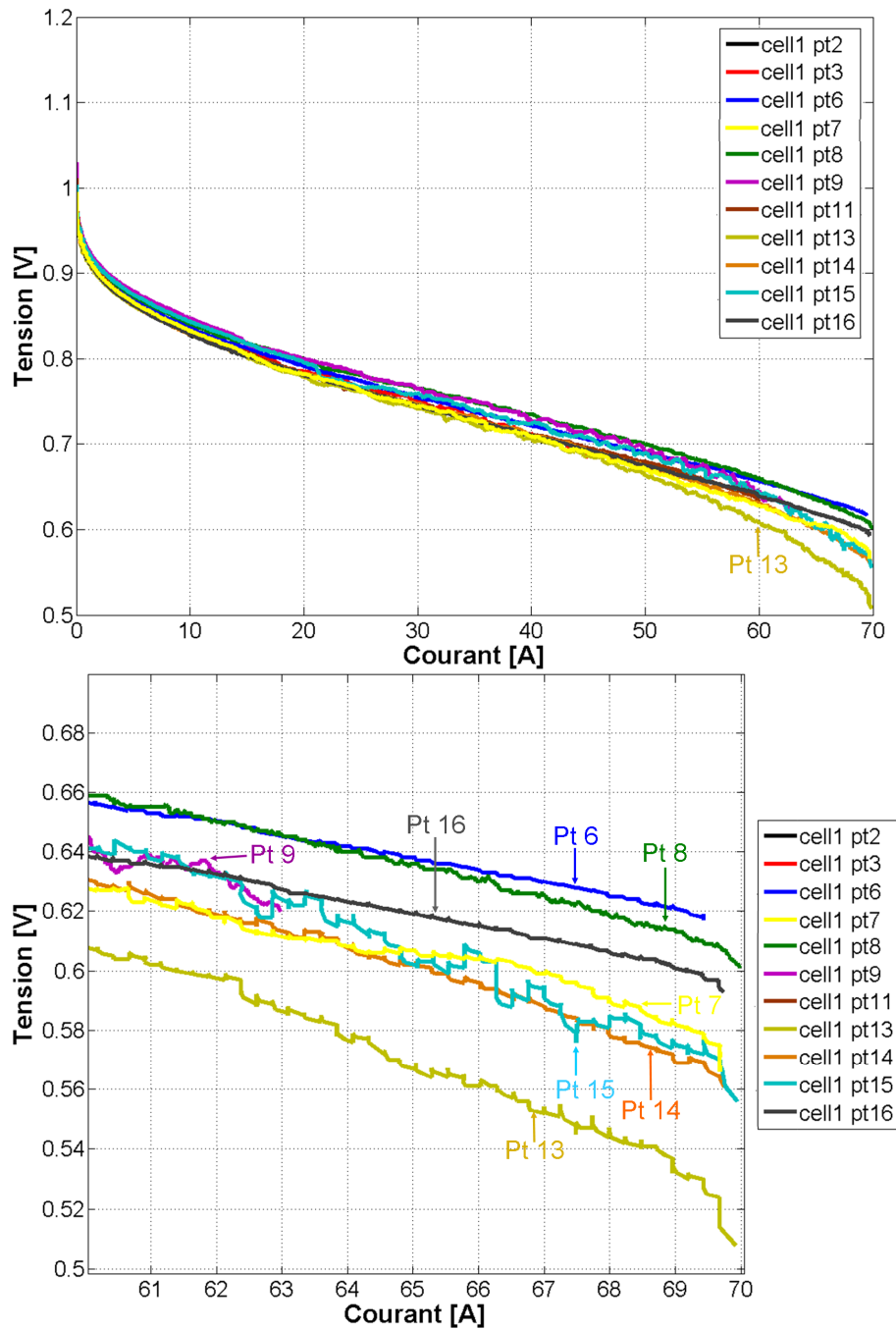


Figure IV-3.2.1-2. Courbes de polarisation relevées pour la cellule n°1 et pour les différentes expériences définies dans le tableau IV-2.2-2.

Nous pouvons observer à partir la figure IV-3.2.1-2 que l'expérience n°6 donne lieu aux meilleures performances lorsque la densité de courant atteint une valeur élevée et proche de 0,7 A/cm². A l'inverse, les expériences n°2, 3, 9 et 11 amenant la PàC à un état d'assèchement modéré à sévère n'ont pu être menées au-delà de 41, 45, 63 et 60 A respectivement, car les potentiels de certaines cellules étaient critiques et voisins de 0,2 V. Toutefois, la tendance prise par les courbes de polarisation « tronquées » ne met pas en évidence un comportement particulier de la cellule n°1. Pour une densité de courant voisine de 0,7 A/cm², nous pouvons remarquer que l'expérience n°13 conduit à une réduction de la

tension de 88 mV (-14,24%) par rapport à l'expérience n°6. Parallèlement aux conclusions apportées dans l'analyse des spectres d'impédances sur la PàC et pour un courant voisin de 70 A, il semble que les expériences sensées engendrer un état de noyage pour la PàC sont celles qui réduisent le plus fortement le potentiel de la cellule n°1, à savoir les expériences n°13, 14, 15 et dans une moindre mesure l'expérience n°7. A l'opposé, les expériences conduisant à un état d'assèchement léger (expériences n°8 et 9) induisent des performances supérieures et similaires à celle de l'expérience n°6. Clairement, la cellule n°1 ne nécessite pas un apport en eau conséquent pour présenter de bonnes performances électriques.

A partir de la figure IV-3.2.1-3, nous pouvons constater que les besoins en eau de la cellule n°10 sont plus importants. En effet, les expériences que nous avons identifiées précédemment comme provoquant un noyage (expériences n°15 et 16) dans les divers compartiments de la PàC sont cette fois parmi celles qui permettent d'obtenir les meilleures performances électriques au niveau de la cellule n°10. Comme pour la cellule n°1, nous remarquons que l'expérience n°6 conduit aux meilleures performances électriques tandis que l'expérience n°13 réduit de 48 mV (-7,95%) la tension de la cellule n°10. En outre, nous pouvons observer que les niveaux de tension atteints pour un courant de 70 A sont similaires à ceux obtenus avec la cellule n°1.

Comme indiqué par la figure IV-3.2.1-3, le comportement de la cellule n°20 est chaotique. En effet, pour les expériences provoquant un assèchement prononcé, comme par exemple les expériences n°2 et n°3, on constate que la tension de la cellule n°20 chute très rapidement avec une augmentation mineure du courant électrique. L'effondrement de la tension est d'autant plus rapide et précoce que le degré d'assèchement est élevé. En comparaison, et pour l'expérience n°2, les cellules n°1 et n°10 présentent une tension respective de 0,709 V et 0,679 V tandis que la tension de la cellule n°20 atteint péniblement 0,401 V (-43,4% par rapport à la cellule n°1 et -40,94% par rapport à la cellule n°10). Globalement, et indépendamment de l'expérience, nous pouvons remarquer que les valeurs de tensions prises par la cellule n°20 sont nettement en retrait par rapport à celles des deux autres cellules. De plus, le même constat que celui fait pour la cellule n°10 peut être à nouveau proposé ici. En effet, les meilleures performances électriques sont obtenues lorsque l'apport en eau externe est important (expériences n°13, 14, 15 et 16).

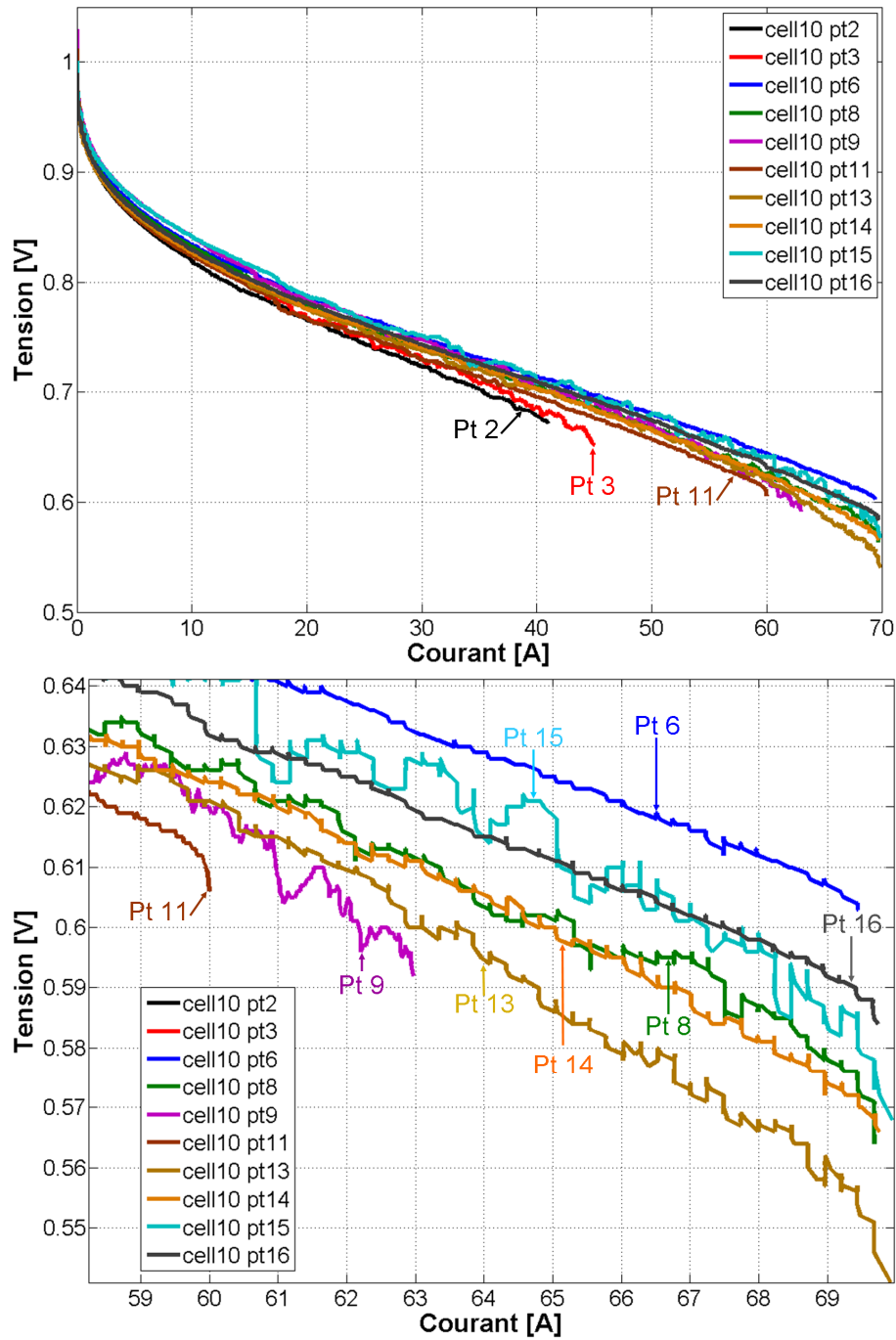


Figure IV-3.2.1-3. Courbes de polarisation relevées pour la cellule n°10 et pour les différentes expériences définies dans le tableau IV-2.2-2.

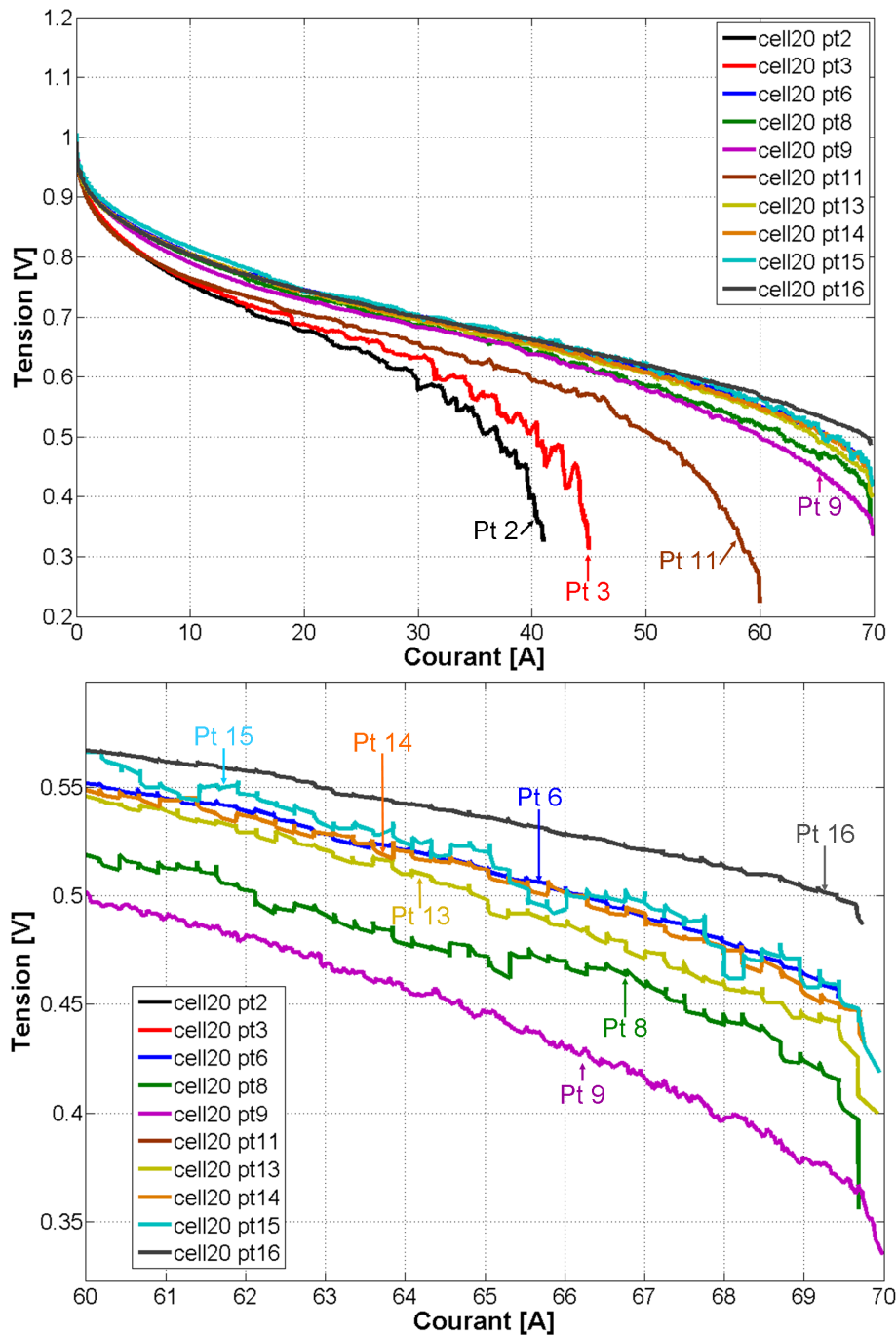


Figure IV-3.2.1-4. Courbes de polarisation relevées pour la cellule n°20 et pour les différentes expériences définies dans le tableau IV-2.2-2.

A partir des figures IV-3.2.1-2, IV-3.2.1-3, IV-3.2.1-4, nous avons pu nous rendre compte des besoins bien différents exprimés par chacune des cellules de la PàC. Pour la cellule n°1, les meilleures performances sont obtenues lorsque les flux d'eau dans la PàC sont moindres (mais non nuls). Au contraire, la cellule n°10 nécessite un apport externe en eau plus important ou des conditions favorisant un contenu en eau dans les compartiments et dans l'EME. Cependant, ce contenu en eau ne doit pas être trop élevé au risque de réduire les performances, comme le montre l'expérience n°13. Enfin, pour la cellule n°20, le besoin en eau est encore plus important. On remarque cette tendance avec l'expérience n°13 qui est

probablement avec l'expérience n°15 celle qui favorise le plus l'hydratation de la PàC. Les besoins grandissants en eau dans la PàC peuvent traduire un design non optimal vis-à-vis de l'humidification des membranes et des différentes couches de la PàC. Pour l'instant, les conclusions que nous avons apportées ne se basent que sur l'exploitation comparative des courbes de polarisation issues du plan d'expériences du tableau IV-2.2-2 et sur la connaissance experte du système PàC. Pour étayer scientifiquement nos observations, nous pouvons faire référence à l'équation de Tafel. Cette équation traduit les pertes d'activation aux électrodes, c'est-à-dire le nombre de réactions électrochimiques pour une surtension donnée. De ce fait, si la surface réellement électro-active diminue cela revient à dire que le nombre de réactions électrochimiques diminue pour une surtension fixe. Cette approche a notamment été explorée par Kim et Al. [Kim09].

$$\Delta V = \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{Equation n° IV-3.2.1-1})$$

Où ΔV représente la surtension d'activation en Volt, R correspond à la constante des gaz parfaits ($8,314472 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), α fait référence au coefficient de transfert de charges (compris entre 0 et 1) et i_0 représente le courant d'échange en Ampère.

L'équation de Tafel repose sur une expression physique dont les paramètres sont souvent déterminés empiriquement à partir d'expérimentations. En effet, la détermination exacte du coefficient de transfert de charges ou du courant d'échange est une chose délicate à faire analytiquement. L'utilisation des courbes de polarisation pour approximer les coefficients de l'équation de Tafel nécessite un modèle et un algorithme itératif afin d'ajuster les données expérimentales au modèle. Cependant, une autre méthode consiste à utiliser la résistance de transfert de charges déterminée par spectroscopie d'impédance [Kim09]. Dans ce cas, la surtension d'activation s'écrit :

$$\Delta V = R_{ct} \times i \quad (\text{Equation n° IV-3.2.1-2})$$

Où R_{ct} représente la résistance de transfert de charges en Ohm.

Pour illustrer nos constatations expérimentales sur le besoin en eau dans la PàC, dans les dernières cellules notamment, nous avons déterminé grâce aux mesures par SIE (voir annexe du chapitre 4) et pour un point asséchant (expérience n°4) les surtensions d'activation. Nous pouvons voir sur la figure IV-3.2.1-5 que la surtension d'activation augmente sensiblement pour la cellule n°10 (+29,78%) et de façon très conséquente pour la cellule n°20 (+502%) par rapport à la cellule n°1. Les résultats de la figure IV-3.2.1-5 corroborent les hypothèses formulées quelques pages avant et tendent à confirmer notre raisonnement. Pour conclure, les surtensions d'activation nous montrent une réduction dans les surfaces réellement électro-actives pour les cellules n°10 et 20.

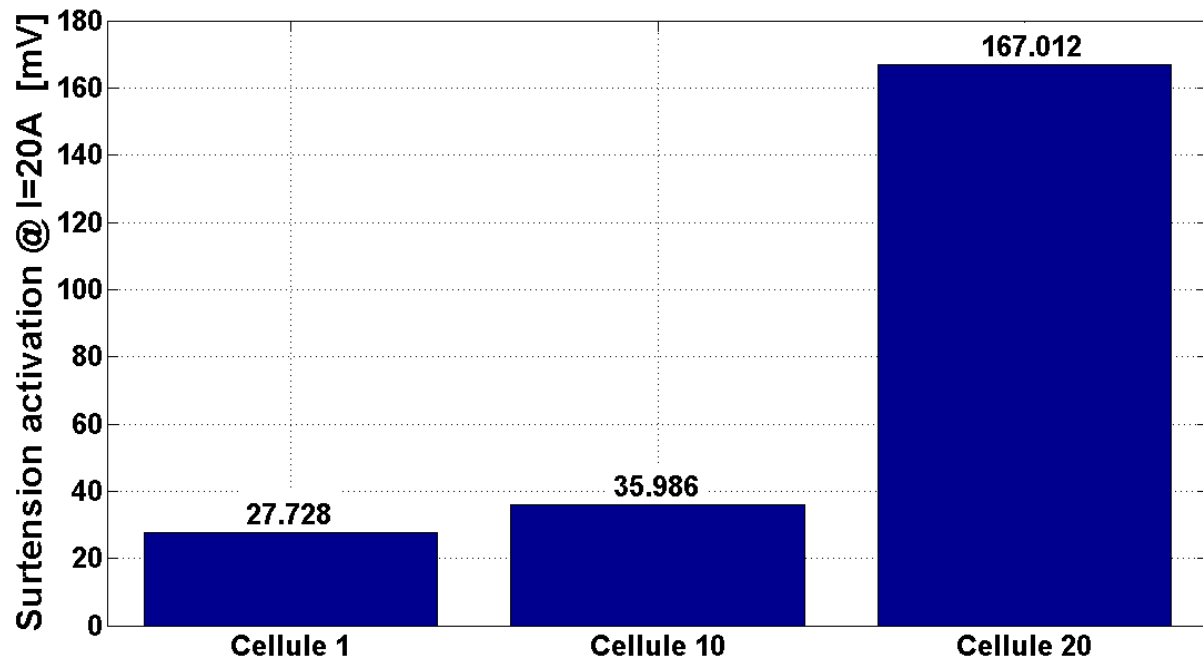


Figure IV-3.2.1-5. Détermination des surtensions d'activation des cellules n°1, 10 et 20 déterminées pour l'expérience n°4 à une densité de courant de 0,2 A/cm².

3.2.2- Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La mesure des impédances fréquentielles des diverses cellules a été réalisée grâce à l'outil présenté dans la seconde partie de ce mémoire. Des mesures ont été réalisées pour trois niveaux de densité de courant, à savoir 0,2-0,5-0,7A/cm². De manière identique à la partie 3.1.2 de ce chapitre, la mesure des spectres d'impédance n'a pas été réalisée pour l'ensemble des cellules (voir annexe), mais seulement pour les cellules présentant la meilleure et la plus mauvaise tension ainsi que pour les cellules d'extrémités et la cellule médiane dans la PàC (cellule n°10).

L'étude du comportement fréquentiel des cellules devra permettre de déceler des problèmes éventuels de conception/ de gestion des fluides dans la PàC. Elle devra permettre aussi d'identifier précisément les causes et les effets de ces problèmes.

Dans un souci de lisibilité, nous ne présenterons pas l'ensemble des 220 spectres d'impédance enregistrés. Nous n'afficherons que pour quelques points du plan d'expériences (correspondant à un assèchement violent, à un noyage prononcé et au fonctionnement optimal) les spectres d'impédances des cellules n°1, 10 et 20 qui traduisent à eux trois les tendances générales dans les comportements des cellules dans la PàC (comme cela est montré par la figure IV-3.2.2-1). Des graphes annexes basés sur les spectres d'impédances compléteront notre analyse.

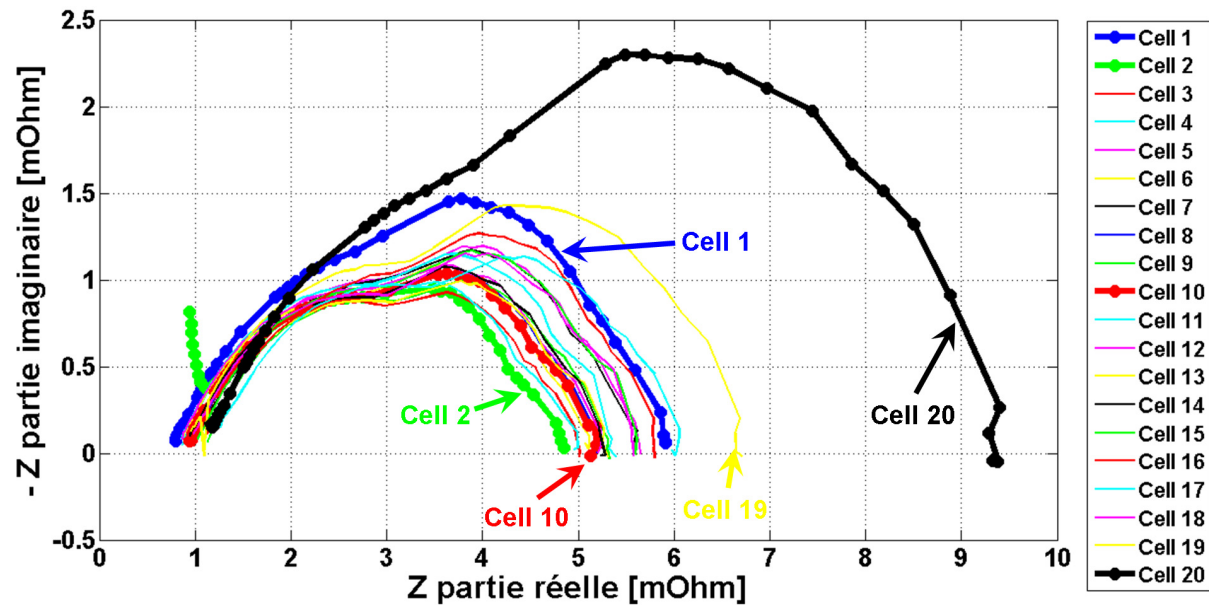


Figure IV-3.2.2-1. Mesure des spectres d'impédances sur chacune des 20 cellules de la PàC pour l'expérience n°16 à une densité de courant de 0,5 A/cm².

Sur la figure IV-3.2.2-1, nous pouvons remarquer que la cellule n°2 présente un comportement particulier par rapport aux autres cellules à hautes fréquences. Ce phénomène qui à première vue pourrait être assimilé à des erreurs de mesure s'est répété pour chacune des 16 expériences. Cet effet de nature capacitive peut être la conséquence d'un mauvais contact dans la connectique qui relie la PàC à l'instrument de mesure. Il est toutefois exclu que ce comportement traduise un quelconque processus physique de la PàC.

A- Pour une densité de courant de 0,2 A/cm².

Cf Annexe.

B- Pour une densité de courant de 0,5 A/cm².

Pour cette densité de courant, nous avons choisi trois points du plan d'expérience ayant pour conséquence de provoquer différents degrés d'assèchement dans la PàC (expériences n° 3, 8 et 9). Les trois autres expériences correspondent à celles identifiées précédemment dans la section 3.1.2, induisant les meilleures performances électriques de la PàC (expérience n°6) ou amenant le système à un noyage (expériences n°15 et 16) lorsque la densité de courant est plus élevée.

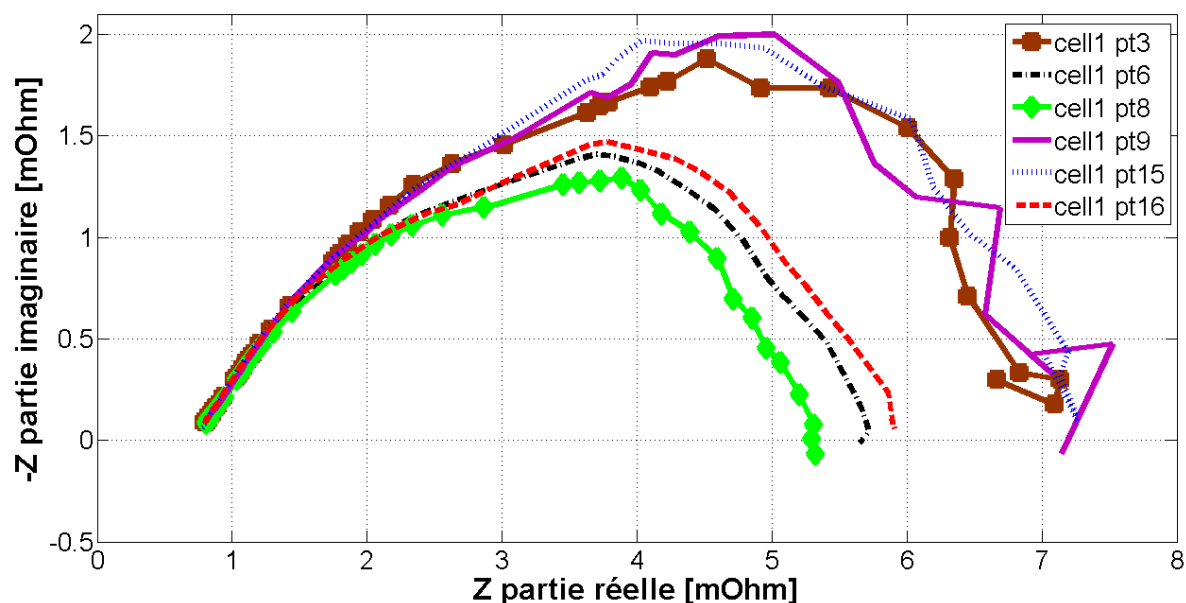


Figure IV-3.2.2-6. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°1 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,5 \text{ A/cm}^2$).

Sur la figure IV-3.2.2-6, les spectres d'impédances indiquent que le processus de diffusion de l'oxygène est un des contributeurs majeurs à la forme et à la taille des spectres d'impédances. A ce titre, nous pouvons distinguer deux groupes dans les spectres d'impédances. Le premier groupe correspond aux expériences n°6, 8 et 16 et rassemble les tests ayant une stœchiométrie cathodique de 3. On remarquera pour ce groupe que les spectres d'impédances ne présentent pas d'artefacts de mesure significatifs et correspondent aux meilleures performances. A l'inverse, les spectres d'impédances du second groupe composé des expériences restantes font apparaître plusieurs imprécisions de mesure notamment à basse fréquence et indiquent les moins bonnes performances. Le second groupe rassemble les expériences réalisées avec une stœchiométrie cathodique de 2. Les imprécisions dans les mesures à basse fréquence du second groupe sont sûrement liées à une amplitude inadéquate au niveau du courant d'excitation appliqué à un système dans un état problématique. En effet, une stœchiométrie cathodique de deux correspond à la valeur « minimale » préconisée par le constructeur 3M. Cette stœchiométrie suffit à alimenter correctement la PàC quand celle-ci doit délivrer un courant de polarisation (constant). Dès lors que le courant fluctue (de manière prononcée) autour de cette valeur à basse fréquence (à cause des sollicitations fréquentielles imposées par la SIE), l'ensemble des cellules de la PàC subit un appauvrissement périodique en gaz réactifs. Cette hypothèse pourrait justifier la présence d'artefacts à basses fréquences ($< 5 \text{ Hz}$).

Une variation insignifiante de $16 \mu\Omega$ entre les différentes expériences a été mesurée pour la résistance haute fréquence. Cette excellente stabilité se justifie premièrement par une plus grande charge en eau dans la PàC. Mais aussi par le fait que les expériences ayant pu être menées n'induisent pas d'assèchement prononcé.

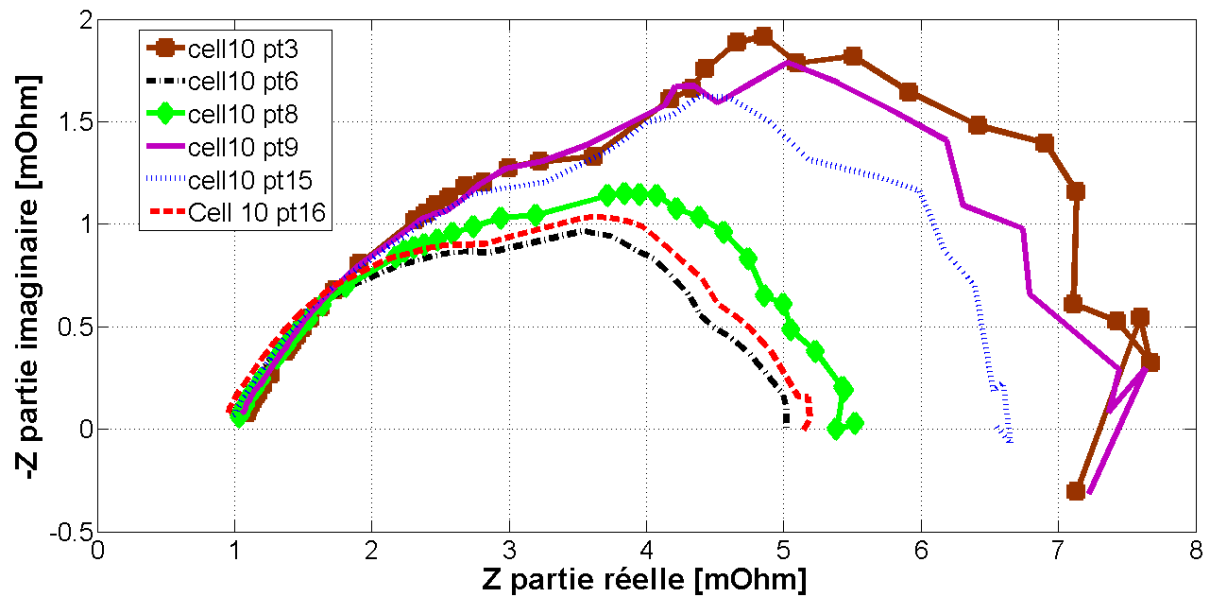


Figure IV-3.2.2-7. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°10 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,5 \text{ A/cm}^2$).

Pour la cellule n°10, des conclusions similaires à celles données pour la cellule n°1 peuvent être formulées pour les artefacts basses fréquences visibles dans les spectres d'impédance des expériences n°9, 15 et 16.

Globalement, on remarquera que les résistances de polarisation ont sensiblement diminué sauf pour les expériences provoquant un assèchement plus ou moins important. Ainsi, et contrairement à ce que nous avons supposé pour une densité de $0,2 \text{ A/cm}^2$ (voir annexe du chapitre 4), l'architecture de la PàC par la distribution des gaz réactifs qu'elle entraîne ne semble pas affecter les performances de la cellule n°10 pour une densité de $0,5 \text{ A/cm}^2$. La raison de cette observation n'a pas pu être déterminée précisément pour l'instant. Néanmoins, une des pistes serait de considérer une meilleure évacuation de l'eau à $0,5 \text{ A/cm}^2$ qu'à $0,2 \text{ A/cm}^2$.

Concernant la résistance haute fréquence, nous avons mesuré une différence de $130 \mu\Omega$ entre l'expérience n°16 et l'expérience n°3, soit une augmentation de 15% environ.

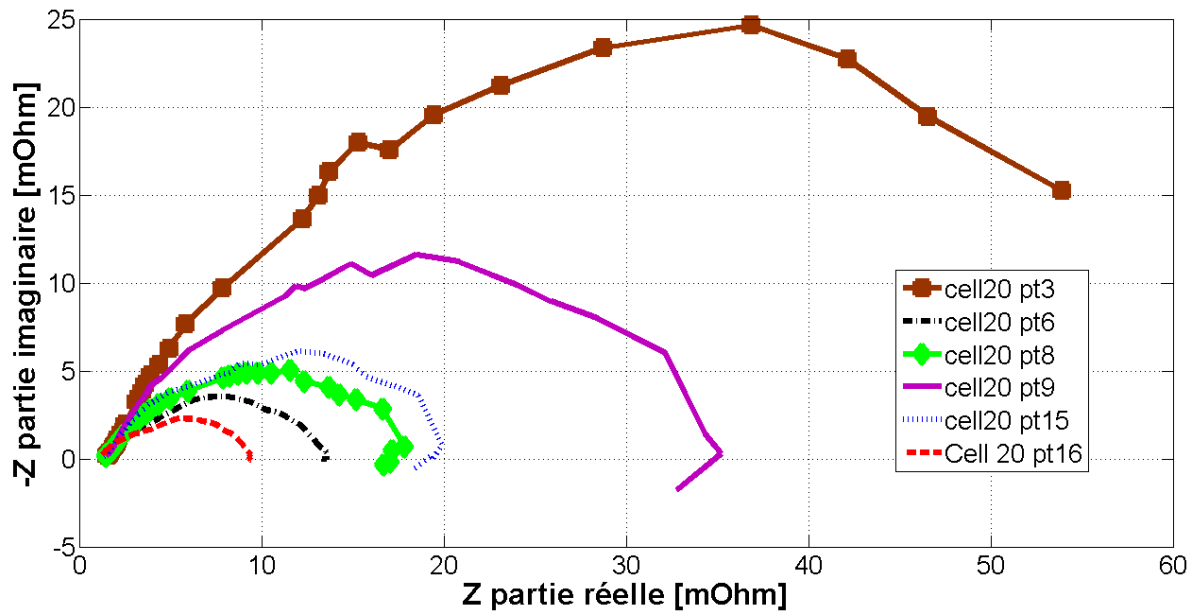


Figure IV-3.2.2-8. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°20 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,5 \text{ A/cm}^2$).

Le spectre d'impédance de l'expérience n°3 n'a pas été relevé sur toute la plage de fréquence à cause de la tension de la cellule n°20 qui a atteint le seuil de sécurité défini à 250 mV. Néanmoins, la tendance prise par les points de mesure, avec des fréquences allant jusqu'à 5 Hz, montre bien le comportement chaotique de cette cellule lorsque celle-ci est soumise à des hygrométries relatives anodique et cathodique de 35% et à une stœchiométrie cathodique de deux. Pour la cellule n°20, on remarquera que la taille de l'arc basse fréquence est fonction du facteur de stœchiométrie cathodique (ce qui est normal) mais aussi, et de façon plus anodine, du degré d'assèchement dans la PàC. Cette observation est aussi faite dans les travaux de Freire et al. qui suggèrent que le noyage de la cathode et l'hydratation de la membrane sont les principales causes de l'évolution du cercle basse fréquence (diffusion) [Fre01]. On observera pour les expériences n°8 et 15 des spectres similaires malgré une différence de un point dans le facteur de stœchiométrie cathodique.

Concernant la résistance haute fréquence, nous pouvons détecter clairement une différence importante suivant les conditions opératoires. En effet, on mesure une augmentation de +37,3%, +05,9%, +27,5%, +31,4%, +20,6% respectivement pour les expériences n°3, 6, 8, 9, 15 par rapport à l'expérience n°16.

C- Pour une densité de courant de $0,7 \text{ A/cm}^2$.

Cf Annexe.

3.3- Dégradations des performances électriques de la PàC durant la campagne d'essais.

Si nous avons pu voir et discuter dans la section 3.2 des effets et conséquences des conditions opératoires sur les performances électriques de la PàC, nous avons volontairement omis de nous attarder sur les aspects durée de vie/ dégradations de la PàC. A ce jour et d'un point de vue technologique, le vieillissement des PàC reste un point bloquant pour leur utilisation à plus large échelle. Si la durée de vie d'un système se définit comme sa capacité à conserver son état d'origine indépendamment des conditions opératoires appliquées et du temps de fonctionnement, aujourd'hui, aucun constructeur/ assembleur de PàC ne peut vraisemblablement se prévaloir de détenir un système PàC idéal combinant une durée de vie suffisante (5000 h au moins pour une application transport automobile) à un coût raisonnable. Néanmoins, il faut insister sur le fait que des progrès importants ont été réalisés dans la fiabilité et la durée de vie des systèmes PàC durant la dernière décennie.

Le protocole que nous avons défini dans la section 2.2 de ce chapitre permet notamment de visualiser l'évolution des performances électriques de la PàC durant la campagne d'essais pour le point de référence (expérience n°13). En effet, avant chaque expérience, une stabilisation au point de référence a été réalisée. Nous avons choisi de montrer les évolutions des cellules n°1, 10 et 20 car elles traduisent à elles trois les principales tendances observées pour les autres cellules équipant la PàC.

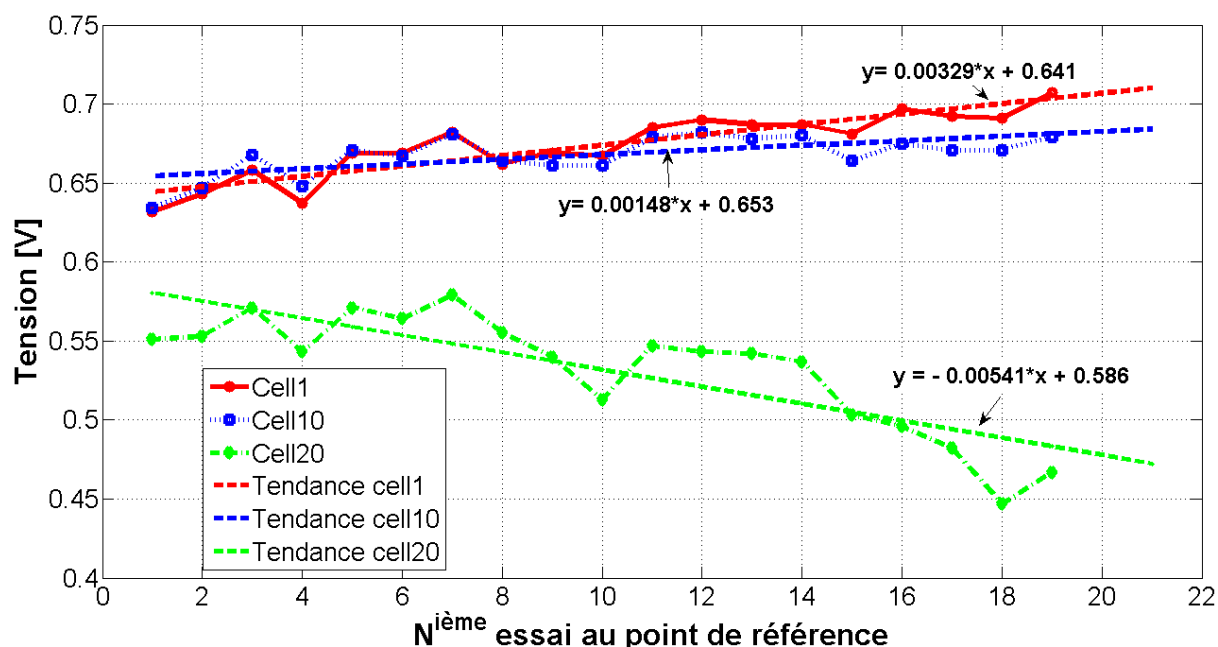


Figure IV-3.3-1. Evolution des tensions cellules n°1, 10, 20 durant la campagne d'essais.

La figure IV-3.3-1 indique tout d'abord que les tensions cellules ont évolué durant la campagne d'essais. Nous rappelons que la PàC a été livrée conditionnée par 3M, c'est-à-dire en ayant préalablement fonctionné au point de référence afin de « roder » les différents

composants de la PàC. Les tendances affichées par les cellules n°1 et 10 sont parfois présentées dans la littérature scientifique [Wah07]. En effet, durant les cent premières heures de fonctionnement de la PàC environ, on observe une augmentation linéaire mais faible de la tension du générateur. Ce regain de performance obtenu en début de vie des cellules est généralement attribué au rodage des composants, notamment via l'évacuation des solvants [Ger96].

Le comportement de la cellule n°20 est quant à lui plus intéressant car on observe une diminution très significative de sa tension entre chaque caractérisation. D'après la figure IV-3.3-1, la tension de la cellule n°20 a diminué d'environ 100 mV. Si l'on rapporte cette quantité au nombre d'heures de fonctionnement de la PàC, environ 130 heures, nous obtenons un taux de 769 $\mu\text{V/h}$. A titre d'exemple, cela représente exactement 128 fois le taux de dégradation observé par Cleghorn et Al. [Cle06] sur une pile de type PEM, fonctionnant néanmoins avec des conditions opératoires bien plus favorables à la durée de vie de la PàC. Les spectres d'impédance de la section 3.2 réalisés sur la cellule n°20 ont démontré qu'elle souffrait d'un appauvrissement en gaz et probablement en oxygène. Dans leurs travaux, Taniguchi et Al. ont montré que les principales conséquences d'un appauvrissement en réactifs étaient une réduction de la surface active ainsi que la corrosion de la couche en carbone supportant le catalyseur [Tan04]. Si ces conclusions permettent de donner encore plus de sens et de vérité à nos résultats, il n'a pas été possible de les vérifier expérimentalement.

3.4- Résumé des données disponibles et identification des jeux de paramètres dégradants.

Pour conclure sur l'analyse expérimentale des résultats, nous allons résumer synthétiquement les données qui sont disponibles et faire une identification précise des jeux de paramètres dégradants.

| <i>Manip n°</i> | <i>h_a</i> (%) | <i>h_c</i> (%) | <i>s_a</i> | <i>s_c</i> | <i>T</i> (°C) | <i>SIE à</i> <i>J=0,2</i> <i>A/cm²</i> | <i>SIE à</i> <i>J=0,5</i> <i>A/cm²</i> | <i>SIE à</i> <i>J=0,7</i> <i>A/cm²</i> | <i>Courbe de</i> <i>polarisation</i> |
|--|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|------------------|--|--|--|---|
| 1 | 35 | 35 | 1.8 | 2 | 80 | X | * | * | * |
| 2 | 35 | 35 | 1.8 | 3 | 60 | X | * | * | X (réd. 41A) |
| 3 | 35 | 35 | 3 | 2 | 60 | X | X | * | X (réd. 45A) |
| 4 | 35 | 35 | 3 | 3 | 80 | X | * | * | * |
| 5 | 35 | 75 | 1.8 | 2 | 60 | X | X | ** | ** |
| 6 | 35 | 75 | 1.8 | 3 | 80 | X | X | X | X |
| 7 | 35 | 75 | 3 | 2 | 80 | X | X | X | X |
| 8 | 35 | 75 | 3 | 3 | 60 | X | X | ** | X |
| 9 | 75 | 35 | 1.8 | 2 | 60 | X | X | ** | X (réd. 63A) |
| 10 | 75 | 35 | 1.8 | 3 | 80 | X | ** | ** | ** |
| 11 | 75 | 35 | 3 | 2 | 80 | X | X | ** | X |
| 12 | 75 | 35 | 3 | 3 | 60 | X | ** | ** | ** |
| 13 | 75 | 75 | 1.8 | 2 | 80 | X | X | X | X |
| 14 | 75 | 75 | 1.8 | 3 | 60 | X | X | X | X |
| 15 | 75 | 75 | 3 | 2 | 60 | X | X | X | X |
| 16 | 75 | 75 | 3 | 3 | 80 | X | X | X | X |
| Nombre de spectres d'impédance sur stack | | | | | | 52 | 231 | 18 | |
| Nombre de spectres d'impédance sur cellule | | | | | | 52 | 220 | 18 | |

* : Impossible de stabiliser le système.

** : La tension de la cellule n°20 est instable et inférieure à 250 mV.

Tableau IV-3.4-1. Récapitulatif des expériences disponibles.

Nous avons vu dans la partie 3.2 de ce chapitre que le plan d'expérience du tableau IV-2.2-2 provoquait deux types de défauts bien distincts sur la PàC. Nous avons aussi déterminé (de manière comparative) l'amplitude du défaut provoqué par chacune des seize expériences. Enfin, nous avons choisi une expérience de référence au sein du plan (celle donnant lieu aux meilleures performances de la PàC) pour assurer la classification des défauts.

Finalement et compte tenu des analyses faites précédemment sur les résultats expérimentaux, nous avons proposé une classification des modes de défaillances pour l'ensemble du plan d'expérience (figure IV-3.4-1).

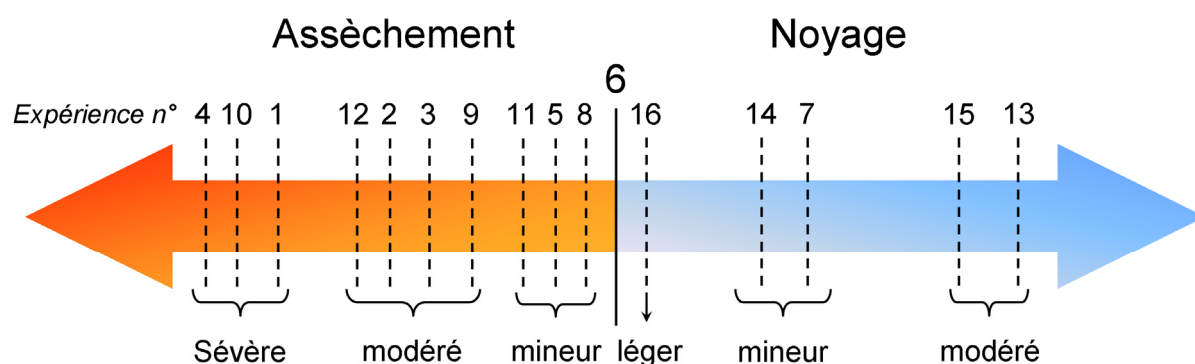


Figure IV-3.4-1. Classification des modes de défaillances.

4- Diagnostic de PàC basé sur les réseaux bayésiens et la reconnaissance de formes.

4.1- Introduction et principe.

La compréhension et l'interprétation des données mesurées et disponibles constituent bien sûr une étape cruciale dans les applications visant au diagnostic de systèmes. Il faut alors chercher à travers les mesures des relations causales ou des coïncidences plus ou moins simples permettant de définir les états du système. Néanmoins, l'analyse pertinente d'une imposante base de données, composée de nombreuses mesures et échantillons, est un exercice particulièrement difficile pour un humain. Mais des sciences et des technologies de l'information ont vu le jour, comme les méthodes statistiques, probabilistes ou encore les approches dites par intelligence artificielle.

Les Réseaux Bayésiens (RB) sont basés sur des méthodes probabilistes. Ils doivent leurs noms aux travaux de Thomas Bayes au XVIII^{ème} siècle. Néanmoins, ce n'est que beaucoup plus tard, dans les années 1990, que les réseaux bayésiens passent du statut de technique faisant l'objet de recherche à celui de méthode aux applications concrètes. A l'inverse des systèmes déterministes (ex : arbre de défaillance), les systèmes probabilistes

comme les réseaux bayésiens s'intéressent à la probabilité de voir un événement se réaliser lorsque ses causes évoluent (incertitude). L'exemple ci-dessous illustre les différences entre un système déterministe (qui n'introduit pas d'incertitudes) et une méthode probabiliste :

- Action : Ouverture du robinet → Conséquence : l'eau coule (système déterministe).
- Action : Ouverture du robinet → Conséquence : l'eau **peut** couler **si** la tuyauterie n'est pas défaillante, **si** j'ai payé la facture d'eau, **s'il** n'y a pas de travaux sur la conduite d'alimentation générale.....

Dès lors, l'observation d'une ou plusieurs causes n'entraîne pas systématiquement le ou les effets qui en dépendent mais modifie la probabilité de les observer.

Le diagnostic ne peut se faire sans la connaissance experte ni les informations [Naï04], [Ria07],[Lam01]. Dans les sciences médicales par exemple, nous pouvons retrouver des symptômes (indicateurs) identiques entre deux maladies et donc seules les connaissances du médecin et son expertise peuvent a priori et à partir des mesures permettre de conclure sur la pathologie du patient. D'un autre côté, sans les bons indicateurs, le médecin n'aurait pas pu diagnostiquer la maladie [Mur98].

Les réseaux bayésiens sont des « modèles » probabilistes qui s'appuient sur des graphes traduisant par leurs nœuds les variables dans l'espace de représentation choisi et par leurs arcs, l'existence de liaisons de causalité directes entre ces variables (modélisation qualitative des connaissances). Ils s'appuient aussi sur la théorie des probabilités qui permet d'introduire une information purement quantitative, *Quelle est la probabilité que A soit vrai si B l'est aussi ?* L'utilisation principale des réseaux bayésiens est de permettre le calcul des probabilités conditionnelles entre les relations de cause à effet [Naï04],[Mur98].

Les RB utilisent donc un formalisme bien spécifique basé sur la théorie des graphes et des probabilités qu'il convient de présenter. Une des représentations les plus intuitives pour représenter un phénomène de causalité est probablement de relier la cause et son effet par une flèche.

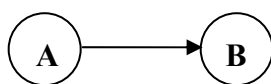


Figure IV-4.1-1. Exemple d'une relation causale [Naï04].

Classiquement, notre interprétation de la figure IV-4.1-1 serait de dire, *Connaissant la valeur de A je connais la valeur de B*. Néanmoins, dans la théorie des probabilités, nous pouvons aussi parler d'influence/ d'impact d'une variable sur une autre. Dès lors, nous nous intéressons à la probabilité que la valeur B soit modifiée connaissant la valeur de A. Il est à noter aussi et malgré l'orientation de la flèche de A vers B, que celle-ci peut être inversée même si la relation causale est intégrale, *connaissant la valeur de B, quelle est la probabilité que A égale 1 ?* [Naï04].

Par cet exemple, nous comprenons la logique (simple) de construction du réseau/ de sa structure lorsque nous connaissons les interactions physiques entre les variables. Néanmoins, lorsque la structure est inconnue ou incertaine, il est possible d'estimer la « meilleure » structure à partir des échantillons d'une base de données. Enfin, une dernière approche dite de classification est utilisée pour caractériser une variable parmi toutes les autres. Cette dernière approche est particulièrement adaptée pour les applications de diagnostic [Keo99],[Ler04]. Nous reviendrons plus en détail sur cette méthodologie un peu plus loin.

Néanmoins, le graphe à lui seul n'est pas suffisant pour établir un diagnostic. Le RB nécessite l'apport de données quantitatives. Ces données ou probabilités peuvent être issues de données expérimentales ou de la connaissance d'un expert. Dès lors, pour découvrir/ établir la meilleure structure (pour une certaine base de données) ou les meilleurs paramètres (pour une structure donnée), le RB va chercher à trouver et à encoder les relations de cause à effet dans toute la structure.

Le calcul des probabilités conditionnelles n'a été rendu possible que grâce au théorème de Bayes (voir équation IV-4.1-1) [Mur98],[Lam01]. Soient A et B deux probabilités strictement positives :

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)} \quad (\text{Equation IV-4.1-1})$$

Chaque terme du théorème de Bayes a une dénomination usuelle. Le terme P(A) est la probabilité a priori de A. Elle est « antérieure » au sens qu'elle précède toute information sur B. P(A) est aussi appelée la probabilité marginale de A. Le terme P(A|B) est appelé la probabilité a posteriori de A sachant B (ou encore de A sous condition B). Elle est « postérieure », au sens qu'elle dépend directement de B. Le terme P(B|A), pour un B connu, est appelé la fonction de vraisemblance de A. De même, le terme P(B) est appelé la probabilité marginale ou a priori de B.

Le théorème de Bayes ne s'applique que lorsque les deux conditions ci-dessous sont remplies par chacune des variables [Naï04] :

$$\begin{cases} (A = V) \cap (A = F) = \emptyset \\ (A = V) \cup (A = F) = E \end{cases} \quad (\text{Equation IV-4.1-2})$$

A étant défini entre [Vrai, Faux].

La première égalité désigne l'ensemble des éléments qui respectent à la fois A=V et A=F, c'est-à-dire les éléments qu'ont les ensembles A=V et A=F en commun (règle du ET logique). L'application du théorème de Bayes stipule que cet espace doit être vide.

La seconde égalité définit l'ensemble qui contient les éléments $A = \text{Vrai}$ **ou** $A = \text{Faux}$ (règle du OU logique). L'espace généré doit alors représenter l'ensemble des éléments de la variable A.

Lorsque le réseau comprend plus de deux variables mises bout à bout, l'opération revient à calculer de proche en proche la probabilité de chaque nœud, en propageant les probabilités conditionnelles connues. Néanmoins, cette méthode ne fonctionne pas dans des cas généralisés ou en présence de connexion divergente (une variable qui possède plusieurs nœuds fils) [Naï04].

Pour remédier à ce problème, trois approches sont alors possibles :

- Le conditionnement (approche minutieuse et longue).
- L'arbre de jonction (la meilleure en termes de complexité algorithmique).
- Les méthodes approchées (méthodes simples et efficaces).

Nous ne détaillerons pas plus les méthodes de calcul des probabilités conditionnelles dans un RB. Néanmoins, le lecteur pourra se documenter dans l'ouvrage de Naïm et al. [Naï04].

4.2- Pourquoi les réseaux bayésiens ?

De nombreuses méthodes d'analyses plus ou moins performantes et complexes existent : les réseaux neuronaux, les arbres de décision, les systèmes experts.... La question préalable à l'emploi des RB est logiquement : *pourquoi utiliser les RB et pas une autre méthode ?* In fine, on se pose la question des avantages et des inconvénients de l'approche envisagée pour l'application ciblée. Le tableau ci-dessous donne un aperçu de quelques contraintes et limites pour plusieurs méthodologies.

| Caractéristiques : | Réseaux neuronaux | Arbres de décision | Systèmes experts | Réseaux bayésiens |
|-------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Acquisition : | | | | |
| Expertise seulement | | | ++ | |
| Données seulement | ++ | + | | + |
| Données mixtes | + | + | | ++ |
| Données incrémentales | + | | | ++ |
| Données incomplètes | + | + | | ++ |
| Généralisation | ++ | | | + |
| Représentation : | | | | |
| Incertitude | | | + | ++ |
| Lisibilité | | + | + | ++ |

+ : La technique prend en compte ce problème.

++ : La meilleure technique du point de vue de la caractéristique.

Tableau IV-4.2-1. Etude comparative pour différentes méthodologies [Nai04].

Le tableau IV-4.2-1 nous montre clairement que l'approche bayésienne est particulièrement adaptée aux domaines où l'incertitude, la décision et le raisonnement sont problématiques. La lisibilité directe des liens causaux au sein d'une structure est un plus indéniable pour la compréhension et l'emploi du RB par rapport à d'autres formalismes. Contrairement à d'autres méthodes comme les réseaux de neurones, une causalité intégrale existe entre les variables. Enfin, les RB permettent de travailler avec des bases de données incomplètes (mesures aberrantes, panne du capteur...) ainsi qu'avec des données mixtes, c'est-à-dire incluant l'expertise d'un homme et les données expérimentales. Enfin, un avantage de taille offert par les RB concerne l'évolution du réseau et son adaptation progressive à de nouvelles données d'apprentissage. Ainsi, le réseau peut parfaitement s'adapter aux situations évolutives dans le temps, comme c'est le cas avec le vieillissement par exemple. Néanmoins, les RB ne sont pas adaptés aux applications pour lesquelles les données expérimentales ne sont pas ou très peu présentes. De plus, un RB nécessite des variables discrétisées, ce qui est gênant pour des valeurs continues possédant une gamme étendue et dont les éléments sont uniformément répartis sur la gamme.

4.3- Les questions méthodologiques pour le développement d'un réseau bayésien.

Le développement des RB pose un certain nombre de questions méthodologiques qui vont dépendre pour certaines, de la connaissance de l'expert et des données disponibles, telles que [Naï04],[Lam01]:

- Quelle est la structure la mieux adaptée à mon problème ?
- Comment représenter les densités de probabilités des variables continues ?
- Comment prendre en compte les échantillons incomplets ainsi que la connaissance de l'expert ?
- Comment calculer les probabilités conditionnelles sachant les causes ?

A elles quatre, ces questions résument la difficulté liée à l'approche bayésienne et à la méthodologie à mettre en place pour obtenir un RB performant. Elles permettent aussi de clarifier les trois ou quatre grandes étapes essentielles au développement du RB.

1°- Identification des variables : cette étape capitale ne peut se faire que grâce aux experts. Le nombre d'entrées ainsi que leurs choix doivent être faits avec parcimonie. Trop peu de variables conduira à une invraisemblance du résultat par rapport aux approches physiques et a contrario, une trop grande quantité de variables augmentera considérablement la structure du réseau ainsi que les calculs d'inférence en cas de données incomplètes. De plus, leurs choix doivent apporter de la connaissance et participer à introduire une signification physique dans le(s) phénomène(s) étudié(s).

2°- Traitement des variables : même si l'approche bayésienne n'a pas été conçue pour fonctionner avec des variables continues, son utilisation est toutefois possible dans certains cas. Cependant, il est nécessaire (au préalable) de réaliser un prétraitement qui vise notamment à discrétiser les variables/ données d'entrées. Néanmoins, et nous le verrons par la suite, l'étape de discrétisation est capitale dans la performance (précision, rapidité de calcul) du réseau. Cette transformation conduit à un nouvel espace dit de représentation. La discrétisation peut être entreprise par un expert ou à l'aide d'algorithmes de classification.

3°- Énumération des données disponibles : dans cette étape, nous examinerons la quantité de données disponibles et réfléchirons sur la manière d'interpréter les données incomplètes et/ ou sur la façon d'intégrer les connaissances des experts.

4°- Recherche de la structure maximale, des paramètres maximaux : suivant les données expérimentales disponibles (complètes, incomplètes) et des connaissances des experts, nous pouvons rechercher soit la structure qui traduira au mieux les relations encodées dans la base de données (découverte d'association), soit les paramètres (poids) dans ces mêmes relations mais à partir d'une structure prédéfinie (estimation des probabilités, caractérisation du nœud cible). Cette étape ne nécessite pas forcément la connaissance d'un expert.

5°- Optimisation du RB en intégrant les connaissances d'un expert : lorsque le RB est construit, il est encore possible de modifier sa structure soit pour la simplifier ou la rendre plus pertinente, soit pour éliminer des incohérences physiques entre certaines variables qui seraient apparues lors de la création du RB. Comme pour toute optimisation, il est préférable que ce soit un expert qui réalise cette étape.

4.4- Développement d'un réseau bayésien pour le diagnostic de PàC.

4.4.1- Identification des variables d'entrées.

Dans le cadre du projet DIAPASON, nous entendons réaliser un diagnostic non intrusif, si possible temps réel, et basé uniquement sur des mesures électriques qui sont les tensions cellules de PàC et le courant électrique. Nous avons fait le choix de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) comme moyen expérimental, car cette technique permet de discriminer différents processus physico-chimiques ayant des cinétiques réactionnelles bien distinctes [Lec06]. Les données disponibles en entrées sont donc des variables électriques (impédances) dont les coordonnées sont exprimées sous la forme complexe du plan de Nyquist.

La SIE pour le diagnostic de PàC de type PEM a déjà été employée dans de nombreux travaux scientifiques [Lat01],[Lec06],[Mer06],[Mer02]. Malgré l'identification de plages fréquentielles/ fréquences propres à chacun des défauts, les auteurs n'ont cependant pas proposé de solution rigoureuse pour traiter les informations et diagnostiquer l'état de la PàC.

Comme Latham, nous avons choisi d'utiliser plusieurs points/ fréquences du spectre d'impédance comme variables d'entrées [Lat01], quand bien même, dans l'absolu, chacune des fréquences qui composent le spectre d'impédance peut apporter une aide à la décision au diagnostic de la PàC. Il convient néanmoins de distribuer les variables d'entrées sur l'ensemble du spectre d'impédance afin d'éviter les redondances d'informations contenues pour des points/ fréquences très proches. Nous avons choisi de distribuer équitablement les fréquences utilisées comme variables sur l'ensemble des 42 fréquences mesurées dans la plage 5kHz à 50 mHz. Pour limiter la taille et la complexité du RB, nous avons choisi délibérément de ne prendre qu'une seule fréquence par décade (voir figure IV-4.4.1-1), ce qui

nous conduit aux valeurs suivantes : 5 kHz, 500 Hz, 50 Hz, 5 Hz, 775 mHz (la fréquence de 500 mHz n'ayant pas été mesurée) et 50 mHz. En considérant les coordonnées complexes (réelles, imaginaires), nous avons donc douze variables pour six fréquences.

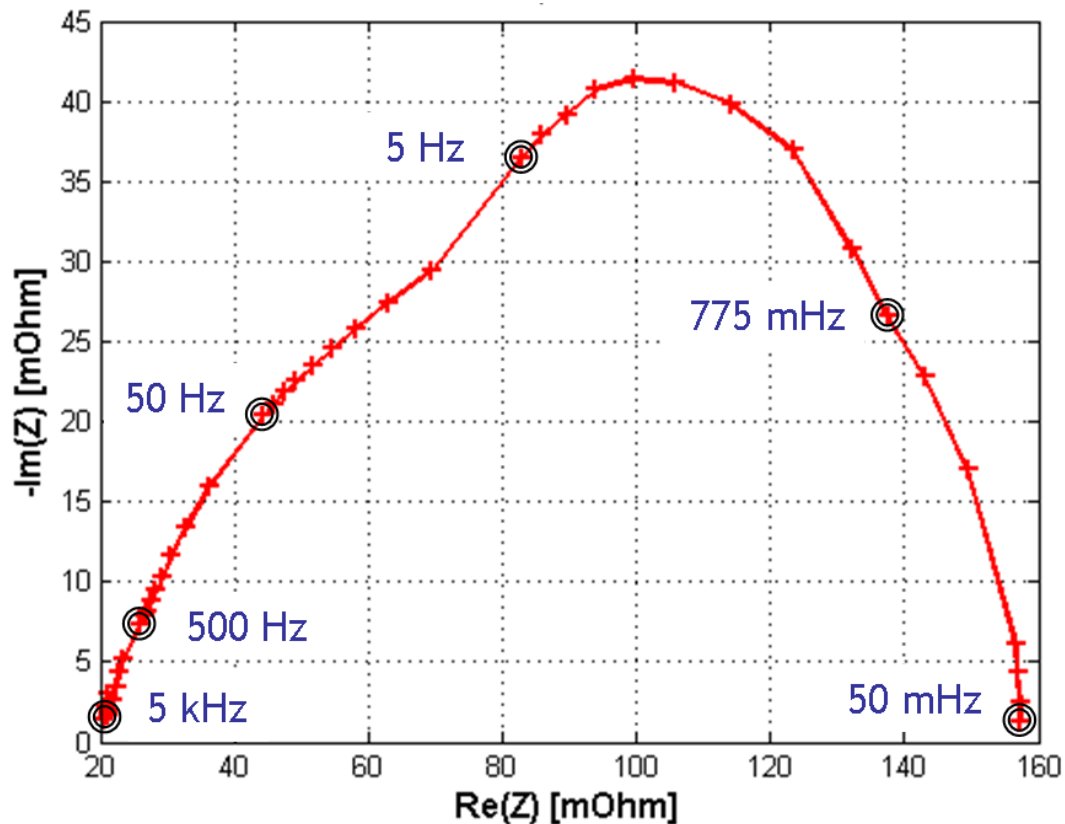


Figure IV-4.4.1-1. Positionnement des variables d'entrées sur le spectre d'impédance.

4.4.2- Traitement des variables d'entrées.

Les variables d'entrées que nous avons choisies sont du type continu, il convient donc dans un premier temps de les discrétiser. Comme cela a été évoqué précédemment, la discrétisation des variables peut se faire manuellement (l'expert définit lui-même ses intervalles), ou à partir d'algorithmes plus ou moins complexes. Pour mener à bien notre travail, nous avons décidé de comparer plusieurs approches de discrétisation et d'étudier leurs impacts sur les performances du système de classification des défauts. En tout, quatre méthodes de discrétisation seront proposées (manuelle, manuelle élargie, algorithme des K-means et enfin par arbre de segmentation).

A- Discrétisation manuelle et discrétisation manuelle élargie.

Dans cette méthode, nous avons volontairement choisi d'avoir un nombre d'intervalles (pour chaque variable) égal au nombre d'expériences mesurées, soit onze intervalles pour une densité de courant de 0,5 A/cm². Les discrétisations manuelles ont été réalisées selon la méthode suivante :

- Parmi les 21 spectres d'impédances mesurés pour chacune des expériences, nous en choisissons un dont le comportement s'approche de la moyenne des 21 spectres d'impédances. Nous identifierons ces spectres par l'appellation « spectre d'impédance moyen de l'expérience n°X ».

- L'ensemble des 11 spectres d'impédance moyens (correspondant aux 11 expériences réalisées à 0,5 A/cm²) est regroupé sur une même figure (figure IV-4.4.2-1). Les neuf classes intermédiaires X2, X3,..., X10, ou la classe X2 dans l'exemple de la figure IV-4.4.2-1, se définissent par la somme des demi-distances entre les spectres d'impédances moyens adjacents. Dans l'exemple de la figure IV-4.4.2-1, l'intervalle de la classe X2 se définit comme étant la distance $\frac{a1}{2} + \frac{a3}{2}$.

- Concernant la définition des classes d'extrémité X1, X11 ou X1, X3 dans l'exemple de la figure IV-4.4.2-1. Leurs intervalles un peu particuliers se définissent par une borne inférieure pour X1 ou supérieure pour X11 (X3 pour la figure IV-4.4.2-1), qui correspond à la valeur minimale (X1) ou maximale (X11, X3 pour la figure IV-4.4.2-1) atteinte à cette fréquence par un des 21 spectres d'impédances pour l'expérience considérée par le spectre moyen.

- La définition des classes et des intervalles présentée ci-dessus est valable pour l'ensemble des douze variables réelles ou imaginaires.

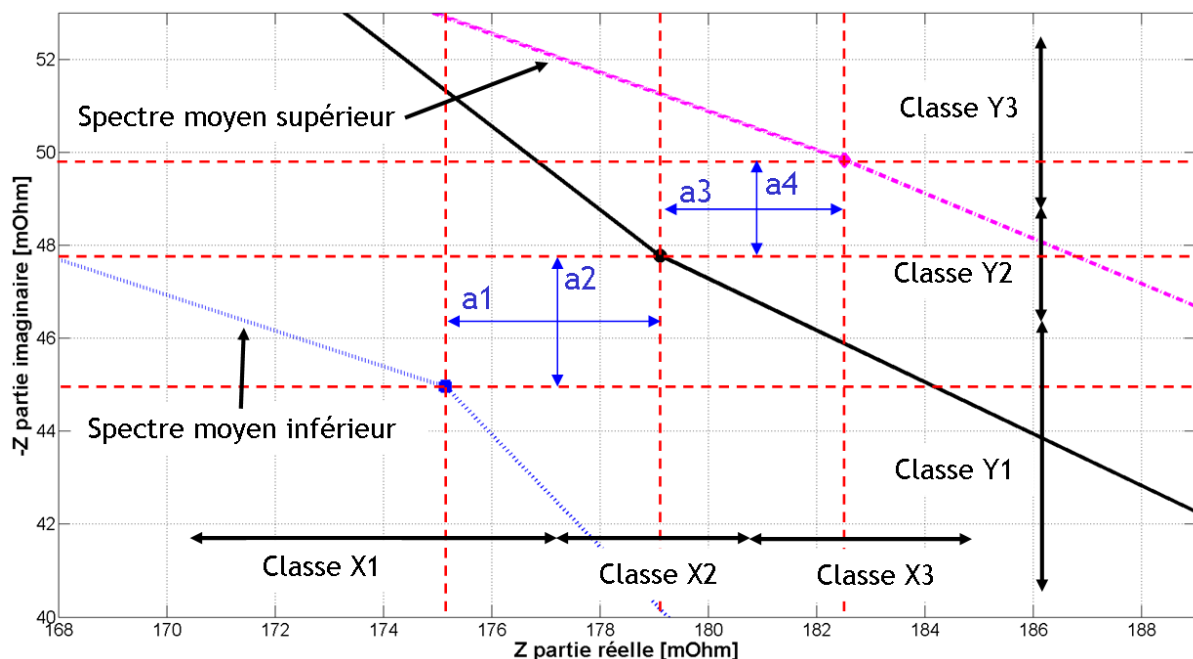


Figure IV-4.4.2-1. Principe de définition des intervalles pour chacune des variables. Ici pour les variables réelle et imaginaire à 775 mHz et pour trois spectres d'impédance moyens.

Pour réaliser la deuxième méthode de discrétisation manuelle, nous avons repris le principe de la discrétisation manuelle mais en réduisant le nombre d'intervalles/ classes à six. Cela revient à intégrer une classe sur deux (à sa classe inférieure). Dans notre exemple de la figure IV-4.4.2-1, les classes X1 et X2 se combinent pour ne former qu'une seule et même classe. Les bornes inférieures et supérieures des classes X1, X11 et précédemment décrites pour la première méthode de discrétisation manuelle sont conservées.

Ces deux techniques permettent de limiter les effets des données aberrantes mesurées expérimentalement. Une donnée qui ne correspond pas à une des classes est considérée comme manquante ou non mesurée.

B- Discrétisation par l'algorithme des K-means.

L'algorithme K-means fait partie des méthodes de regroupement ou « clustering ». Inventé par Hugo Steinhaus en 1956 [Ste56] et Stuart Lloyd en 1957 [Llo82], ce n'est que dix ans plus tard que James MacQueen l'employa en 1967 pour des travaux portant sur l'analyse des méthodes de classification sur des variables multiples [Mac67]. Le clustering fait partie des outils de classification non supervisée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de classes (intervalles) prédéfinies. L'algorithme K-means partitionne les données en K groupes, ou clusters, ou classes ne se chevauchant pas. Ce résultat est obtenu en positionnant K « prototypes », ou « centroïdes » dans les régions de l'espace les plus peuplées (voir figure IV-4.4.2-3). Chaque observation est alors affectée au prototype le plus proche (règle dite de la Distance Minimale) [Alo09].

L'algorithme des K-means se définit en quatre étapes [Mah09]:

- 1- Définir (par l'utilisateur) le nombre de classes ou clusters (le nombre de classes doit être strictement inférieur au nombre d'observations).
- 2- Affecter aléatoirement ou systématiquement chaque observation à un des k groupes et définir toujours aléatoirement ou systématiquement pour chaque groupe un centroïde.
- 3- Calculer pour chaque observation sa distance par rapport au centroïde du même cluster que l'observation considérée. Si l'observation n'est pas contenue dans le cluster avec le plus proche centroïde, il faut réaffecter cette observation au cluster dont le centroïde est le plus proche, puis recalculer les barycentres des clusters qui ont ajouté ou perdu une observation dans leurs ensembles.
- 4- Répéter l'étape 3 si des réaffectations dans les classes ont été faites.

La figure IV-4.4.2-2 récapitule l'organigramme de l'algorithme des K-means :

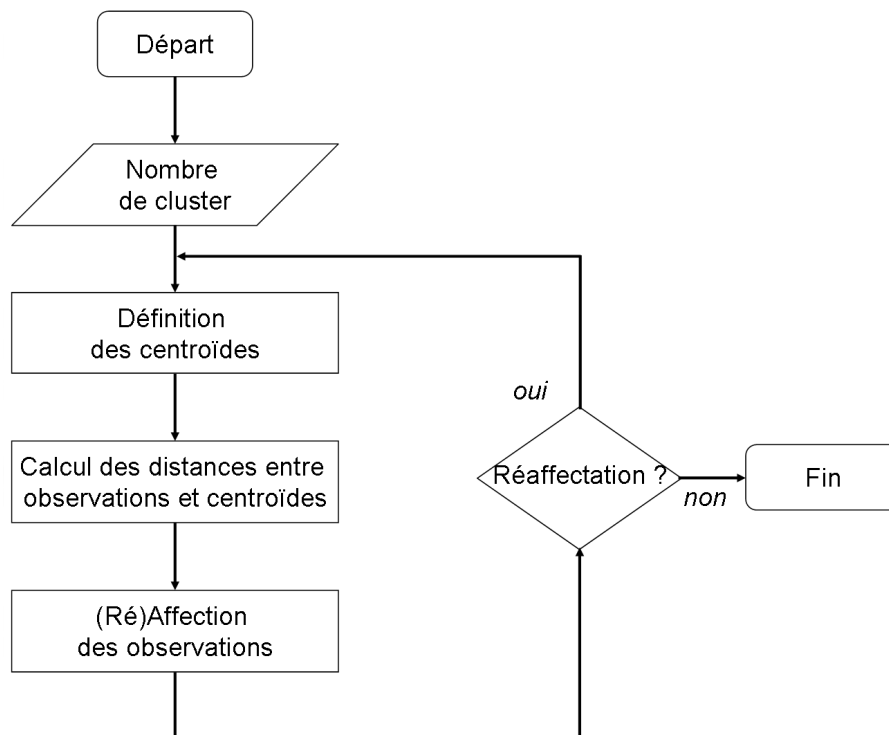


Figure IV-4.4.2-2. Organigramme de l'algorithme K-means.

Au final, le but de cet algorithme est de minimiser une fonction objectif. Cette fonction traduit l'écart en distance (pas forcément métrique) entre une observation $x_i^{(j)}$ et le centroïde associé au (même) cluster c_j [Mah09].

$$\psi = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n \left\| x_i^{(j)} - c_j \right\|^2 \quad (\text{Equation IV-4.4.2-1})$$

Où l'indice n représente le nombre d'échantillons et l'indice k le nombre de classes.

La qualité d'un algorithme de clustering se définit par une grande similarité intra-groupe et une faible similarité inter-groupe. C'est par le biais de la similarité intra et inter-groupe que l'algorithme définit les classes « optimum » à adopter pour notre problème de segmentation des données. Les points forts de cette approche sont une simplicité conceptuelle, la rapidité de calcul et les faibles exigences en ressources informatiques. Néanmoins, l'algorithme des K-means est une technique d'optimisation numérique cherchant à réduire un critère (nombre de classe, distance minimale entre les "centroïdes",...), et elle ne permet pas d'obtenir de minimum global.

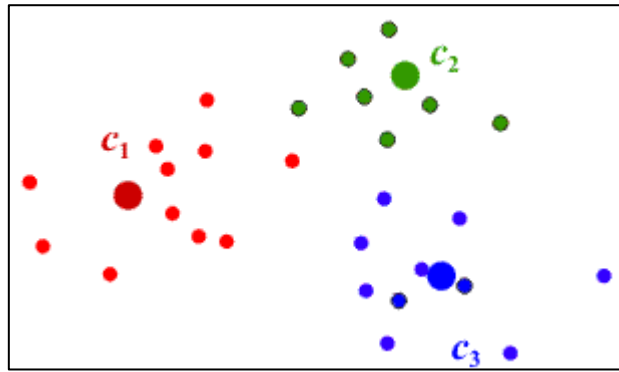


Figure IV-4.4.2-3. Conception et définition des clusters dans l'approche des K-means.

C-Discrétisation par arbre de segmentation.

La discrétisation par arbre de segmentation fait partie des méthodes de classification supervisée et permet de travailler avec des variables d'amplitudes très différentes comme c'est le cas avec les spectres d'impédances. L'utilisation des arbres de segmentation remonte aux années 1960, lesquels étaient proposés par Sonquist et Morgan pour le programme « Automatic Interaction Detector » [Son63]. Ces techniques de discrétisation sont parmi les méthodes de classification les plus utilisées pour le « data mining » et l'aide à la décision. Comme le montre la figure IV-4.4.2-4, un arbre de segmentation se présente sous la forme d'une arborescence inversée dont le tronc représente l'ensemble des échantillons et où chaque nœud terminal ou feuille contient une partie des échantillons initialement utilisés pour construire l'arbre de segmentation. Le pourcentage de données utilisé pour construire l'arbre le plus étendu, c'est-à-dire contenant toutes les segmentations (intervalles) possibles, dépend du type d'arbre de segmentation. A ce jour les principaux types ont pour noms CART [Col00], CHAID [Rak08], C5.0 [Tuf02], QUEST [Loh97]. Par exemple CART [Col00] nécessite 2/3 des données disponibles pour construire son arbre dit maximal. Néanmoins, une des problématiques concernant son utilisation est la nécessité d'avoir suffisamment d'observations lorsque le nombre de variables est important (problème récurrent dans les méthodes de classification supervisée).

Pour tout nouvel échantillon, le trajet de l'échantillon dans l'arbre (du tronc jusqu'à la feuille) est déterminé par les attributs discriminants qu'il contient (âge, couleur, statut social, amplitude...). La détermination de la classe se fait donc par des règles « logiques » (= ; >, ≤ ...). Pour chaque feuille ou cluster, nous pouvons estimer la probabilité de chaque cluster à partir de la proportion d'échantillons qui appartient à cette feuille.

Rapide et simple, les méthodes à base d'arbre de segmentation sont très utiles pour manier des volumes de données importants. Ces avantages sont contrebalancés par un certain manque de précision dans leurs prédictions surtout lorsque les données sont fortement bruitées [Bay09].

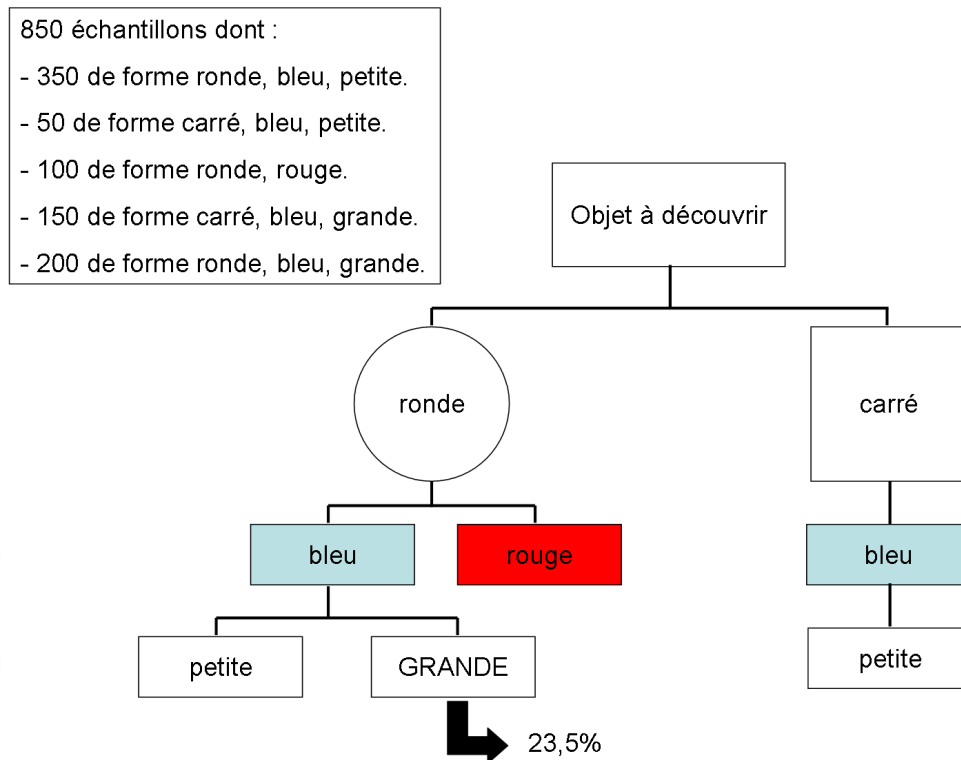


Figure IV-4.4.2-4. Exemple d'arbre de segmentation.

4.4.3- Vérification des données disponibles.

Dans un premier temps, nous avons choisi de réaliser notre diagnostic à partir des spectres d'impédances relevés sur l'empilement de cellules et pour une densité de courant de 0,5 A/cm². Les données disponibles comprennent 231 spectres répartis équitablement sur onze expériences (voir tableau IV-3.4-1). En plus de ces 231 spectres d'impédances, nous disposons de 52 autres échantillons qui sont des doublons de l'expérience n°5. Au total, nous disposons donc de 283 spectres d'impédances regroupés en 6 modalités :

- 21 spectres d'impédance traduisant un comportement normal/ nominal de la PàC.
- 115 spectres d'impédance traduisant un assèchement mineur de la PàC.
- 42 spectres d'impédance traduisant un assèchement modéré de la PàC.
- 21 spectres d'impédance traduisant un noyage léger de la PàC.
- 42 spectres d'impédance traduisant un noyage mineur de la PàC.
- 42 spectres d'impédance traduisant un noyage modéré de la PàC.

Les données manquantes représentent 0,43% de la base de données complète lorsque les variables continues sont discrétisées par des méthodes manuelles. Les données manquantes sont inférées par la méthode EM structurelle (Espérance-maximisation algorithme). Proposé par Dempster et al en 1977, cet algorithme permet de trouver le maximum de vraisemblance dans les paramètres de modèles probabilistes lorsque le modèle dépend de variables latentes non observables ou aberrantes. Cette technique vise notamment à

renforcer les probabilités (les plus fortes) existantes dans le réseau et donc à augmenter son efficacité [Cel91].

4.4.4- Apprentissage du réseau bayésien.

La dernière étape pour obtenir un premier RB consiste à trouver/ apprendre la structure et/ ou les paramètres qui vont maximiser ce réseau. Deux approches sont alors possibles.

La première vise à l'apprentissage des paramètres qui, pour une structure donnée, cherche le meilleur jeu de paramètres (c'est-à-dire, les différentes probabilités conditionnelles utilisées dans le graphe) pour rendre compte des données observées. Dans cette approche, un expert doit nécessairement définir la structure au préalable.

La seconde approche consiste, sans aucune hypothèse sur la structure du réseau, à rechercher celle qui, une fois munie des meilleurs paramètres, rend compte le mieux possible des données observées. Dans cette approche, la connaissance d'un expert n'est pas nécessaire mais il est nécessaire d'avoir une base de données de taille conséquente.

Compte tenu des données expérimentales disponibles, de notre connaissance du système PàC et de l'application visée (classification de défaut), l'apprentissage des paramètres maximaux est plus adapté à notre cas. Néanmoins, quelle structure (graphe) doit-on adopter ? En effet, la recherche des paramètres maximaux nécessite de connaître la structure au préalable avant l'apprentissage. A priori, il n'est pas possible de définir la structure (liens causaux) à partir de notre connaissance seule. Néanmoins, il existe des structures de réseaux bayésiens prédéfinies et parfaitement adaptées pour les applications de classification. Pour ce type de structure, on parle d'apprentissage supervisé à structure contrainte, c'est-à-dire que l'on cherche à optimiser les relations causales pour maximiser la classification/ reconnaissance d'une variable dite cible, en l'occurrence la variable nommée défaut dans notre cas. Cette variable de nature discrète comprend six modalités qui sont définies dans la figure IV-3.4-1 et dans la section 4.4.3 de ce chapitre. Une partie de la base de données doit être réservée à la découverte et à l'optimisation des relations causales. Cette portion est couramment nommée « base d'apprentissage », dans le sens où elle est utilisée uniquement pour l'apprentissage du RB et non pour son évaluation. Concernant sa taille, on admet en général une quantité représentant 70% de la base de données. Les 30% restants sont fréquemment alloués à la base de validation (20%) et à la base de test (10%). Dans notre cas, les données non-allouées à l'apprentissage du RB sont exclusivement réservées à la base de test.

Plusieurs structures de réseaux bayésiens existent pour la classification de défaut. Chacune de ces structures cherche à optimiser la vraisemblance du RB avec les résultats expérimentaux tout en minimisant la complexité du modèle et le temps de calcul. Les

structures de classification les plus connues sont les structures naïves de Bayes (classique, augmentée, avec arbre) et les couvertures de Markov (classique, augmentée, augmentée minimale). Néanmoins, nous n'étudierons que les structure naïves de Bayes classique et augmentée, car celles-ci sont parmi les plus performantes en terme de classification supervisée [Naï04].

La structure naïve de Bayes classique est un réseau bayésien à architecture contrainte dans laquelle le nœud cible (défaut) est le père de tous les autres nœuds. Cette structure stipule donc que la variable cible est la cause directe de toutes les autres variables et que la connaissance de sa valeur rend chaque nœud indépendant des autres. Malgré cette forte hypothèse, fausse dans la plupart des cas, le faible nombre de probabilités à estimer rend cette structure très robuste et donne lieu à un temps d'apprentissage très court puisque seules les tables de probabilités sont à estimer. Le classifieur naïf de Bayes, utilisé depuis longtemps en reconnaissance des formes statistiques, peut être vu comme un réseau bayésien très simple dont toutes les variables sont discrètes.

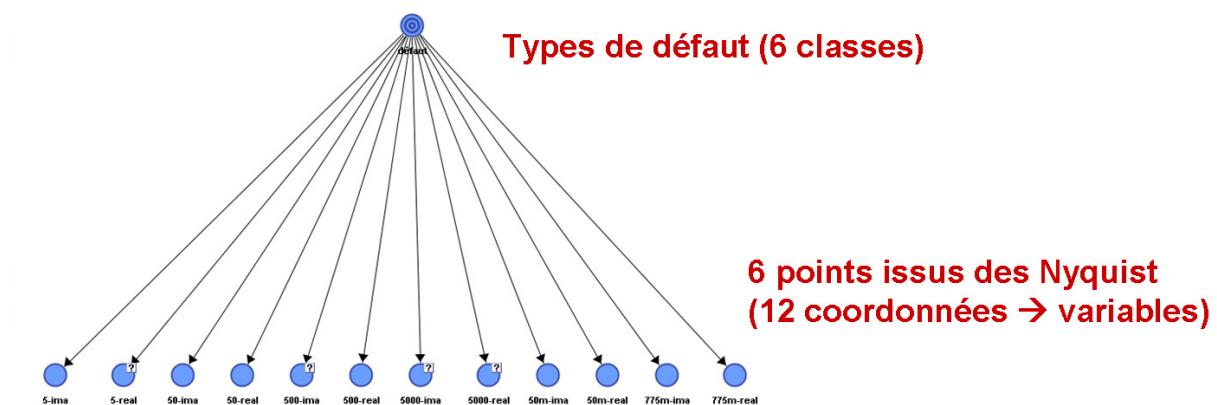


Figure IV-4.4.4-1. Réseau bayésien naïf classique adopté pour notre étude.

La structure naïve de Bayes augmentée possède une structure partiellement contrainte, permettant ainsi de relâcher la forte contrainte d'indépendance conditionnelle sur les variables d'entrées. L'architecture est composée d'une architecture naïve, enrichie des relations entre les nœuds fils sachant la valeur du nœud cible (défaut). Cet algorithme permet l'obtention de résultats plus précis que ceux obtenus par l'architecture naïve, mais la recherche des relations entre fils est coûteuse en temps (complexité quadratique en fonction du nombre de fils) [Naï04].

Les classifieurs de Bayes naïfs (classique ou augmenté) sont directement issus de l'application de la règle de décision de Bayes dit « règle de décision optimale ». Lorsque l'on prend une décision (un vecteur \underline{x} est associé à une classe w_j), on applique un « risque conditionnel » qui indique l'erreur possible de l'association d'un vecteur \underline{x} à une autre classe (w_i). Pour prendre une décision avec un risque minimum, on va chercher à calculer la probabilité conditionnelle d'appartenance de chaque classe pour une observation donnée, afin

de déterminer la classe d'appartenance la plus probable pour l'observation considérée. La règle de décision de Bayes découle du théorème de Bayes présentée dans l'équation IV-4.1-1 [Cha09]. Soit $\{w_1, w_2, w_3, \dots, w_c\}$ un ensemble comprenant c classes et X un vecteur de caractéristiques discriminantes. On suppose pour chaque classe connaître la probabilité à priori de cette classe $P(w_i)$ (le nombre d'occurrences de cette classe dans la base d'apprentissage), mais aussi la densité de probabilité de X conditionnée par cette classe (vraisemblance) $p(X|w_i)$ (quelle est la probabilité pour que X prenne cette valeur pour la classe w_i ?).

$$P(w_i|X) = \frac{p(X|w_i)P(w_i)}{p(X)} \quad (\text{Equation IV-4.4.4-1})$$

Avec :

$$p(X) = \sum_{i=1}^c (p(X|w_i)P(w_i)) \quad (\text{Equation IV-4.4.4-2})$$

Pour un vecteur de caractéristique observée X et une décision/ classification prise $\delta(X) = w_i$, la probabilité d'une erreur de classement s'écrit :

$$P(\text{error}|X) = \sum_{j \neq i} P(w_j|X) = 1 - P(w_i|X) \quad (\text{Equation IV-4.4.4-3})$$

A partir de l'équation IV-4.4.4-3, on définit l'erreur globale associée au système :

$$P(\text{error_globale}|X) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\text{error}|x) p(x) dX \quad (\text{Equation IV-4.4.4-4})$$

La règle de décision optimale ou règle de décision de Bayes se définit à partir des équations IV-4.4.4-3 et IV-4.4.4-4. La décision optimale consiste à minimiser la probabilité d'erreur et donc à choisir la classe w_i qui maximise la probabilité que X appartienne à la classe w_i , soit :

$$P(w_i|x) \geq P(w_j|x) \forall_j \quad (\text{Equation IV-4.4.4-5})$$

4.4.5- Optimisation du réseau bayésien.

L'optimisation du RB n'est pas à faire de manière systématique et son intérêt dépend grandement de la qualité des données expérimentales ainsi que du travail de formalisation et de construction qui a été réalisé précédemment. Même si des outils mathématiques existent et permettent de mettre en évidence les possibles simplifications, il n'en reste pas moins que l'étape d'optimisation ne peut se faire sans la connaissance d'un expert.

Dans la partie traitant de l'analyse expérimentale des spectres d'impédances, nous avons pu remarquer pour certaines fréquences (5 kHz et 50 mHz notamment) que les impédances électriques correspondantes variaient sensiblement pour une même expérience (artefacts de mesure). Les connaissances apportées par ces fréquences peuvent donc être altérées voire nulles, le bruit masquant les informations contenues à ces fréquences. Pire encore, la classification des défauts peut en être négativement affectée. Dans le but d'optimiser le RB mais aussi de le simplifier, nous avons ainsi proposé de ne pas prendre en compte les variables à ces fréquences.

4.5- Performances des classifieurs bayésiens supervisés.

Le taux de bonne reconnaissance/ classification d'un classifieur bayésien supervisé peut être influencé par de nombreux facteurs comme la taille de la base de données d'apprentissage, la méthode de discrétisation des variables continues, la qualité des données expérimentales, la structure du RB, le choix et le nombre des variables. Nous proposerons ici d'étudier et de comparer les effets de chacun des facteurs définis précédemment à l'exception du choix des variables.

Les RB présentés ci-dessous ont été développés à partir de l'outil graphique BayesiaLab de l'entreprise Bayesia [Bay09].

4.5.1- Influence de la taille de la base de données d'apprentissage.

La quantité de données (par rapport à la base de données globales) à réserver pour effectuer l'apprentissage du RB est un des problèmes récurrents dans les méthodes mathématiques et informatiques de classification comme les réseaux bayésiens. Avec une quantité de données trop faible, le RB ne pourra pas encoder correctement (sans d'importantes erreurs de prédictions) les relations causales existant entre les variables; on dit alors que le réseau est trop simpliste. La figure IV-4.5.1-1 illustre le problème de la quantité de donnée réservée à l'apprentissage dans le cas d'un apprentissage supervisé.

Pour illustrer le problème de l'apprentissage, nous utiliserons un RB naïf classique muni d'une discrétisation manuelle pour les douze variables continues. Nous définirons l'erreur de prédiction par l'équation suivante :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \delta \quad \text{(Equation IV-4.5.1-1)}$$

Où δ représente le taux de bonne classification en %.

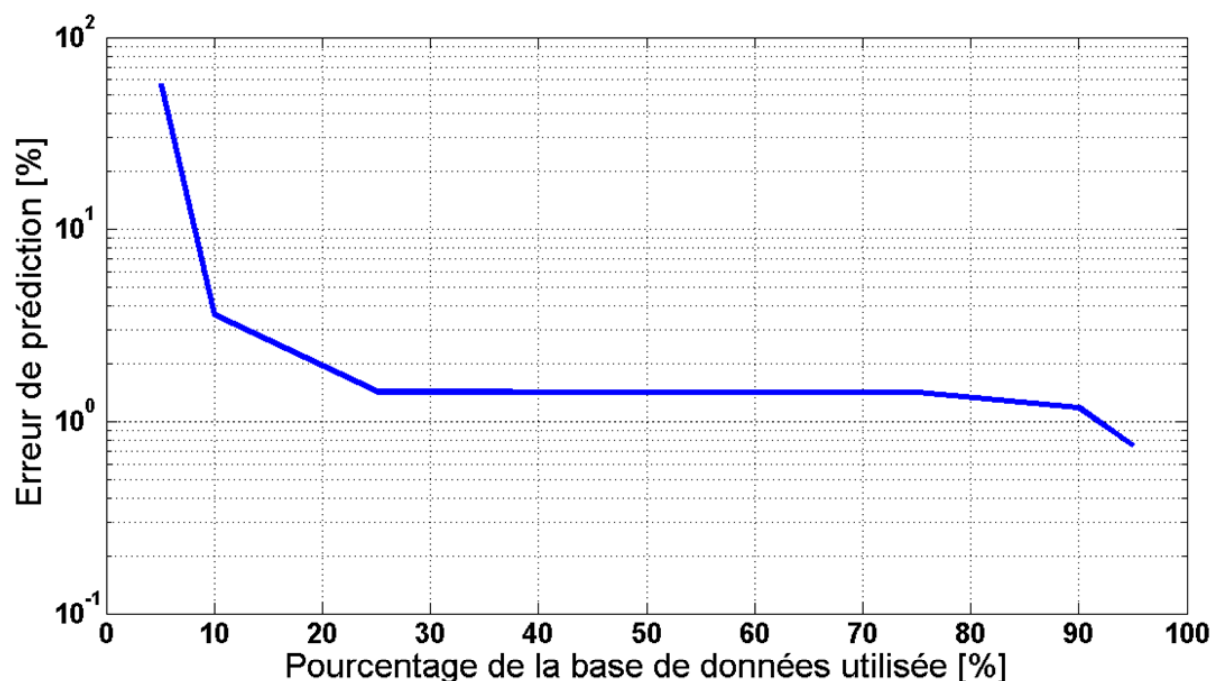


Figure IV-4.5.1-1. Illustration du dilemme de l'apprentissage.

A partir de la figure IV-4.5.1-1, on constate logiquement que l'erreur de prédiction (sur la base de test) diminue lorsque la quantité d'échantillons utilisée pour l'apprentissage est importante. Une erreur de prédiction de 58% environ est obtenue pour une base d'apprentissage représentant 5% (15 échantillons) de la base de données. A l'inverse une erreur de prédiction de 0,7% environ est obtenue pour une base d'apprentissage représentant 95% (269 échantillons) de la base de données.

4.5.2- Influence de la méthode de discrétisation des variables continues.

Pour illustrer l'importance de la méthode de discrétisation employée, nous proposons d'utiliser un RB naïf classique dont le pourcentage de la base de données réservé à l'apprentissage est de 75% et comprenant l'ensemble des douze variables d'entrée. Pour une discrétisation manuelle, nous obtenons un taux de bonne détection ou précision moyenne de 88,24% sur les 68 modes de fonctionnements présents dans la base de test. Pour la seconde méthode de discrétisation manuelle dont les intervalles/ classes sont plus grand(e)s, le taux de bonne détection augmente à 89,71%. Un taux identique est obtenu avec une discrétisation par l'algorithme des K-means. Enfin, la meilleure précision moyenne (91,18%) est atteinte pour une discrétisation des intervalles par les arbres de segmentation.

Malgré l'obtention de résultats plus qu'honorables avec une discrétisation manuelle, nous constatons cependant que les méthodes algorithmiques (plus complexes) conduisent aux meilleures performances du RB.

4.5.3- Influence de la qualité des données expérimentales et du nombre de variables.

Le bruit contenu dans les mesures expérimentales peut fausser ou réduire les informations contenues dans ces mêmes données. Pour les variables d'entrées choisies, nous avons pu voir que les impédances mesurées à 5 kHz et 50 mHz présentent des artefacts (bruits) d'amplitudes significatives. Pour vérifier l'influence de ces variables sur les performances du RB, nous avons utilisé un RB naïf classique avec une discrétisation manuelle des variables et un pourcentage de la base de données réservé à l'apprentissage de 75%.

Dans les outils proposés par BayésiaLab, il est possible de déterminer la force des arcs, c'est-à-dire l'importance des liens causaux existant entre deux variables. Le dendrogramme (ou arbre) de la figure IV-4.5.3-1 met en évidence l'importance des variables dans le RB. Plus la distance reliant les variables d'entrée à la variable défaut est courte, plus la variable est capitale pour le classifieur. Enfin, une variable d'entrée non connectée à la variable défaut signifie qu'elle n'a que très peu, voire pas d'influence dans les performances du réseau.

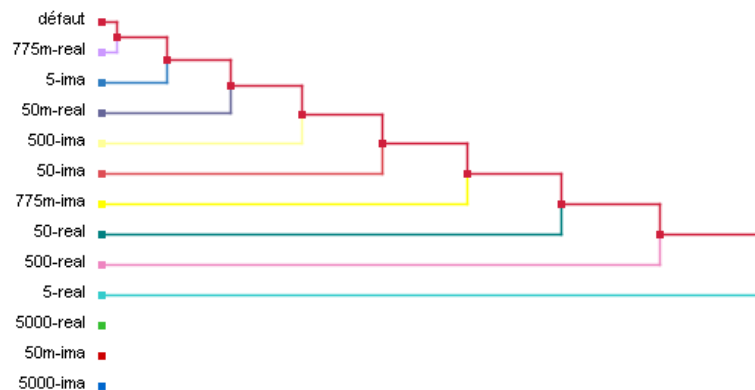


Figure IV-4.5.3-1. Dendrogramme.

On constate tout d'abord que les variables basées sur la mesure à 5 kHz ne sont pas d'une grande importance dans les performances du réseau. Pour la fréquence de 50 mHz, on remarque que la variable qui utilise la partie imaginaire de l'impédance associée à cette fréquence n'est pas non plus significative, ce qui est logique. A l'inverse, la variable traduisant la partie réelle de l'impédance mesurée à 50 mHz a une relative importance dans les performances du RB.

Malgré l'importance de la variable qui correspond à la partie réelle de l'impédance mesurée à 50 mHz, nous avons choisi de supprimer les variables basées sur la mesure à 50 mHz. Nous avons fait ce choix afin de réduire le temps de mesure nécessaire à l'acquisition des données nécessaires au système de diagnostic et donc se rapprocher d'un système de diagnostic pseudo temps réel. En écartant aussi la mesure à 5 kHz et en ne conservant que les

variables basées sur les mesures à 500 Hz, 50 Hz, 5 Hz et 775 mHz, nous constatons que le taux de bonne détection obtenu est de 91,18%, contre 88,24% avec l'ensemble des variables.

On observe une augmentation de la précision moyenne du RB et ce malgré la perte d'une variable significative du réseau. Comme nous le supposions, la présence de données bruitées pénalise fortement les performances du RB.

4.5.4- Influence de la structure du Réseau Bayésien.

Le classifieur naïf de Bayes classique repose sur l'absence d'interactions entre les nœuds/ variables d'entrée du RB. Cette hypothèse particulièrement forte et fautive dans la plupart des cas peut influencer sensiblement la précision moyenne du RB. Néanmoins dans notre cas, nous n'avons pas observé de différences entre un classifieur naïf de Bayes classique et augmenté car les variables d'entrée sont d'un point de vue purement physique indépendantes les unes des autres.

4.5.5- Réseau bayésien « optimal ».

Un RB « optimal » pour le diagnostic non-invasif d'une PàC multi-cellules de type PEM a été proposé. Ce RB a été développé en tenant compte des influences et des conclusions associées aux différents paramètres investigués dans la partie 4.5 de ce chapitre. Grâce à nos observations, nous avons obtenu un RB « optimal » présentant un taux de bonne classification de 98,53%. Pour arriver à cette excellente détection, nous avons utilisé un classifieur naïf de Bayes dont les variables continues ont été discrétisées par la méthode des arbres de segmentation (voir 4.4.2-c). L'apprentissage du classifieur a nécessité 75% des échantillons disponibles dans la base de données. Enfin, les variables basées sur les mesures à 5 kHz et 50 mHz n'ont pas été prises en compte dans la structure du RB.

L'évaluation directe d'un modèle élaboré pour la prédiction d'une variable cible (défaut) passe par la mesure de la précision de ce modèle, définie comme le rapport du nombre d'erreurs sur le nombre de prédictions total. Il s'agit de la méthode d'évaluation la plus simple. Cette méthode consiste à utiliser un nouvel ensemble de données, dit base de test. Si la base de test comprend « m » échantillons (voir équation IV-4.5.5-1) et que le classifieur étudié commet « r » erreurs de classement sur cet ensemble, alors la probabilité d'erreur estimée sera de [Nak03] :

$$\hat{E} = r / m \quad (\text{Equation IV-4.5.5-1})$$

Toutefois ce procédé d'évaluation présente un inconvénient majeur. Il faut un nombre d'échantillons importants pour une estimation précise de l'erreur. L'utilisation d'un grand nombre d'échantillons pour valider le classifieur n'est cependant que peu réaliste. Dans la

plupart des cas, on préfère réserver ces échantillons à l'apprentissage du RB. De ce fait, cette méthode conduit en règle générale à une surestimation de l'erreur de classement et ne permet donc pas de mesurer le « domaine de compétence » du RB.

Pour répondre à la problématique de la méthode par échantillon test [Nak03], une autre approche appelée méthode « bootstrap » a été développée. Cette méthode consiste à diviser la base de données en plusieurs sous-ensembles de tests (en nombre inférieur ou égal au nombre d'échantillons contenus dans la base de données initiale). Tous ces sous-ensembles de test à l'exception d'un seul sont utilisés pour l'apprentissage du classifieur. Le sous-ensemble restant est utilisé pour valider et estimer le taux de bonne prédiction du classifieur. Cette approche se répète autant de fois qu'il y a de sous-ensembles, en veillant à ce que le sous-ensemble destiné à la validation du classifieur soit différent pour chaque cas. L'erreur globale du classifieur est déterminée comme étant la moyenne pondérée de l'ensemble des sous-erreurs de prédiction. Dans notre cas, nous avons choisi de diviser la base de données en 20 sous-ensembles de tests (269 échantillons destinés à l'apprentissage et 14 échantillons réservés à l'évaluation du RB). Un taux de bonne classification de 96,45% a été obtenu avec cette configuration.

Enfin, nous pouvons aussi évoquer un dernier outil de validation nommé matrice de confusion. Cet outil particulièrement adapté à l'évaluation des performances d'un classifieur donne un aperçu des classements effectués pour chacune des modalités de la variable cible (défaut). Pour ce faire, on estime les probabilités conditionnelles d'attribution des échantillons aux classes de la variable cible. Le classifieur décide d'attribuer l'échantillon à une classe si et seulement si la probabilité associée à cette classe est supérieure à toutes les autres. La matrice de confusion regroupe trois sous-matrices :

- une matrice d'occurrences qui indique le nombre de chaque prédiction/ valeur réelle.
- une matrice de fiabilité qui est le rapport entre chaque prédiction et le nombre total de prédictions correspondantes (somme de la ligne).
- une matrice de précision qui est le rapport entre chaque prédiction et le nombre total de valeurs réelles correspondantes (somme de la colonne).

Pour estimer les performances de notre RB, nous avons soumis le classifieur à une base de test comprenant six échantillons en fonctionnement normal, dix échantillons en assèchement modéré, vingt-sept échantillons en assèchement mineur, cinq en noyage léger, dix en noyage mineur et dix en noyage modéré, soit 68 échantillons de la base de données entières.

Comme nous pouvons le voir sur la figure IV-4.5.5-1, le taux de bonne détection/ classification obtenu sur la base de test atteint 98,53% (67 des 68 échantillons considérés ont été correctement classés). En effet, nous pouvons voir dans la matrice d'occurrence qu'un échantillon sensé correspondre à un assèchement modéré est classifié/ détecté comme appartenant à la classe des noyages modérés.

Néanmoins, les taux de précision et de fiabilité obtenus montrent clairement que l'approche retenue est très performante pour la détection et la classification de six modes de fonctionnement et ce malgré une base de test contenant finalement peu d'échantillons par rapport aux nombres d'échantillons minimum qu'il faudrait pour estimer correctement l'erreur de classement (voir équation IV-4.5.5-1).

| Cible : défaut | | | | | | |
|----------------------------|------------|-------------------------|------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Précision globale : 98,53% | | | | | | |
| Occurrences | | | | | | |
| Valeur | Normal (6) | Assèchement modéré (10) | Assèchement mineur(27) | Noyage léger (5) | Noyage mineur (10) | Noyage modéré (10) |
| Normal (6) | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Assèchement modéré (9) | 0 | 9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Assèchement mineur(27) | 0 | 0 | 27 | 0 | 0 | 0 |
| Noyage léger (5) | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| Noyage mineur (10) | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| Noyage modéré (11) | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| Fiabilité | | | | | | |
| Valeur | Normal (6) | Assèchement modéré (10) | Assèchement mineur(27) | Noyage léger (5) | Noyage mineur (10) | Noyage modéré (10) |
| Normal (6) | 100% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| Assèchement modéré (9) | 0% | 100% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| Assèchement mineur(27) | 0% | 0% | 100% | 0% | 0% | 0% |
| Noyage léger (5) | 0% | 0% | 0% | 100% | 0% | 0% |
| Noyage mineur (10) | 0% | 0% | 0% | 0% | 100% | 0% |
| Noyage modéré (11) | 0% | 9,09% | 0% | 0% | 0% | 90,91% |
| Précision | | | | | | |
| Valeur | Normal (6) | Assèchement modéré (10) | Assèchement mineur(27) | Noyage léger (5) | Noyage mineur (10) | Noyage modéré (10) |
| Normal (6) | 100% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| Assèchement modéré (9) | 0% | 90% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| Assèchement mineur(27) | 0% | 0% | 100% | 0% | 0% | 0% |
| Noyage léger (5) | 0% | 0% | 0% | 100% | 0% | 0% |
| Noyage mineur (10) | 0% | 0% | 0% | 0% | 100% | 0% |
| Noyage modéré (11) | 0% | 10% | 0% | 0% | 0% | 100% |

Figure IV-4.5.5-1. Précision globale et matrice de confusion pour le réseau bayésien « optimal » (résultat issu de l'utilisation de BayesiaLab).

Conclusions et perspectives.

Dans une première partie, nous avons introduit les moyens expérimentaux et les caractéristiques principales de la PàC étudiée dans le cadre du projet DIAPASON.

Dans un second temps, nous avons introduit la méthode des plans d'expériences. Les plans d'expériences correspondent à une méthode permettant notamment de minimiser le nombre d'essais et donc de réduire les coûts d'une campagne d'essais.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons présenté successivement les résultats expérimentaux relevés sur les cellules unitaires et sur l'empilement pour trois densités de courant, qui sont les plus significatives pour l'application PàC. Nous avons proposé une classification des modes de fonctionnement provoqués par les différentes conditions opératoires du plan d'expérience en utilisant la comparaison avec une mesure de référence. Ce travail a notamment débouché sur une classification des expériences en sept modes de fonctionnement. Trois de ces modes de fonctionnement font référence à des conditions asséchantes, trois autres font référence à des conditions provoquant un noyage,

tandis que le dernier mode est utilisé comme référence et considéré comme optimal/ nominal.

Nous avons aussi pu remarquer d'importantes disparités dans les performances offertes par les cellules unitaires de la pile. Les cellules localisées vers la sortie d'air donnent lieu notamment à des problèmes de diffusion de matière ainsi qu'à un assèchement de l'assemblage membrane-électrodes. Pour certaines expériences drastiques, un rapport d'environ dix a pu être observé entre la taille du spectre d'impédance de la cellule n°10 et celle de la n°20. Finalement, nous avons observé que les expériences associant une ou plusieurs conditions opératoires comme une température de fonctionnement de 60°C, une hygrométrie cathodique de 35% et un facteur de stœchiométrie cathodique de 2 induisaient de moins bonnes performances électriques. Néanmoins, il apparaît que, dans le domaine expérimental considéré, l'hygrométrie cathodique est le facteur clé à prendre en compte dans l'obtention de bonnes performances électriques.

La dernière partie introduit la problématique de la méthodologie de diagnostic par RB. L'approche bayésienne consiste à trouver les relations de causes à effets entre les données d'entrées (mesures fréquentielles ici) et la variable qui explique le mode de fonctionnement de la PàC. Dans une première approche, nous avons choisi d'utiliser le classifieur naïf de Bayes avec douze variables discriminantes pour différencier les sept modes de fonctionnement proposés dans la figure IV-3.4-1. Après une étude des paramètres qui peuvent influencer le taux de bonne classification, nous avons proposé un classifieur « optimisé » permettant de détecter 98,53% des erreurs contenues dans une base de test incluant 68 échantillons. Ce taux de bonne classification a été obtenu grâce à la mesure de l'impédance pour quatre fréquences seulement (500 Hz, 50 Hz, 5 Hz, 775 mHz).

Toutefois, nous avons pu voir que l'approche bayésienne repose sur un formalisme bien précis et qui peut manquer de souplesse (cependant des artifices existent) dans la définition des variables continues, comme dans notre cas. Dès lors, la définition des classes pour chacune des variables peut apparaître complexe et la classification associée s'en trouver pénalisée. Un autre désavantage des approches supervisées comme les RB se situe dans la difficulté à aller vers une généralisation des résultats. Le classifieur « optimisé » proposé ici ne peut pas être appliqué directement à des PàC dont les technologies et les comportements associés sont très nettement différents. Ces constations sont aussi valables mais à un degré moindre pour deux piles « identiques » en terme de processus de fabrication mais légèrement différentes dans les performances électriques obtenues. Néanmoins, il suffira de réapprendre ou simplement d'ajuster les relations causales entre les variables suivant l'importance des hétérogénéités relevées dans le comportement de la PàC.

Au final, nous disposons d'un outil de diagnostic capable de différencier distinctement sept modes de fonctionnement uniquement à partir des mesures électriques : tension et courant. Dans notre cas et avec un système d'acquisition optimisé, il est possible d'imaginer un système de diagnostic quasi-temps réel. Ce système serait capable de déterminer avec une grande précision l'état de la PàC dans un intervalle de temps compris entre cinq et dix secondes.

En conclusion, les RB ont montré d'excellentes perspectives en termes d'application diagnostic pour PàC. Cependant, il conviendrait d'étudier plus en profondeur certains aspects de cette méthodologie à commencer par l'étude/ la prise en compte d'un vieillissement de la PàC sur les performances du classifieur. Comme nous avons pu nous en rendre compte à travers la figure IV-3.3-1, le comportement des cellules de la PàC (et in fine de la PàC elle-même) a évolué durant la campagne d'essais. Ainsi, les données expérimentales intègrent déjà une partie plus ou moins importante de ces évolutions.

Il serait aussi judicieux de compléter l'étape de diagnostic par une étape corrective du défaut en proposant notamment des règles correctives sur les différents facteurs limitant ou gommant le défaut observé.

Le diagnostic des cellules élémentaires pourrait constituer une excellente source d'informations pour le diagnostic et la maintenance de la PàC. Une des solutions possibles serait d'envisager l'emploi de RB hiérarchisés dits modèles hiérarchiques latents. Chaque cellule posséderait alors un classifieur naïf propre dont la variable cible (défaut de la cellule) constituerait une des variables d'entrées d'un autre classifieur naïf dont la variable cible déterminerait le mode de fonctionnement de la PàC.

Enfin, nous pourrions envisager de confronter cette méthodologie à d'autres types de défaut comme une contamination (monoxyde de carbone, ammoniac, sulfure d'hydrogène...) mais aussi les défauts induisant un appauvrissement en gaz réactifs (joints d'étanchéité ou membranes percées, sous stoechiométrie...).

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR DIAPASON, projet qui vise notamment à développer des méthodes expérimentales et d'analyse pour le diagnostic en ligne des systèmes PàC. Le but premier du projet et de ce travail consiste à utiliser la PàC et ses signaux électriques (courant et tensions électriques) comme sources d'informations pour le diagnostic. Les approches envisagées/développées doivent surmonter les verrous inhérents aux méthodes existantes (détection pas assez fine, pas assez anticipée, non discriminante).

Pour atteindre cet objectif, nous avons dans un premier temps fait état des diverses dégradations qui peuvent subvenir au cours de la durée de vie du générateur PàC. Il a été montré que l'ensemble des constituants de la PàC est soumis à d'importantes contraintes et de natures différentes (thermique, chimique ou électrochimique et mécanique). Une des conséquences commune à l'ensemble de ces dégradations est, à courant constant, une diminution de la tension au niveau de la PàC et de ses cellules élémentaires. Néanmoins, les dégradations dans les performances mais aussi dans la structure des composants de la PàC pourraient être contournées ou tout du moins limitées en optant pour des stratégies de diagnostic préventives comme la maintenance préventive conditionnelle. Les objectifs visés consistent alors en l'amélioration de la fiabilité du matériel, en une augmentation des performances du système, en la garantie d'une plus grande sécurité humaine et matérielle et enfin, en la réduction des coûts d'exploitation du système.

Toutefois, ce type de stratégie de maintenance du système PàC nécessite des moyens expérimentaux adaptés à la détection et à l'analyse des défauts ciblés. Une synthèse des techniques expérimentales applicables au diagnostic de PàC a été proposée dans cette thèse. Il apparaît clairement que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil incontournable pour assurer un diagnostic du générateur électrogène PàC. Cette technique permet après une analyse des résultats de détecter et d'identifier plusieurs défauts majeurs (assèchement, noyage, contamination au CO, appauvrissement en gaz...) susceptibles d'intervenir dans la PàC. Chacune des familles de SIE présente des avantages et des limites (difficulté expérimentale, temps d'acquisition des signaux, signification physique de la mesure). L'utilisation de signaux d'amplitude et de contenu harmonique plus riche est ainsi envisageable pour le diagnostic de PàC. Dans notre cas, nous avons opté pour l'approche « petits signaux » qui est parfaitement adaptée à la caractérisation de systèmes fortement non linéaires comme la PàC. La SIE linéaire à fréquence unique (ou « petits signaux ») est plus simple à mettre en œuvre et la précision du résultat est excellente. Toutefois, le temps d'acquisition nécessaire pour tracer le spectre d'impédance complet est beaucoup plus important que dans le cas des approches multi-sinus ou bruit blanc. De ce fait, l'utilisation de la SIE comme outil de détection des défaillances est une limite à l'objectif temps réel du système de diagnostic initialement souhaité dans le cadre du projet DIAPASON.

Une seconde problématique est liée au développement technologique des générateurs PàC et à l'application de la SIE sur des PàC toujours plus imposantes en termes de puissance électrique et de nombre de cellules. Tout naturellement, nous avons d'abord fait une étude préalable pour vérifier que les contraintes imposées par un système PàC composé de 20 cellules étaient comprises dans les gammes définies par les moyens de mesure mis à notre disposition. Nous avons constaté que les potentiels des modes communs et les tensions de mesures appliqués par les générateurs PàC de forte tension vont généralement bien au-delà des capacités offertes par les spectromètres d'impédance traditionnels. Nous avons donc proposé une solution technologique basée sur une architecture développée par National Instrument, le PXI (PCI Extensions for Instrumentation). Le choix de cette architecture permet une caractérisation électrochimique de la PàC dans d'excellentes conditions (jusqu'à 1000V) et avec une précision accrue ($\leq 0,5\%$ dans la plupart des cas). Une attention toute particulière portée au développement de la partie logicielle et au choix des composants nous a permis d'obtenir des performances dignes des meilleurs spectromètres d'impédance disponibles sur le marché et pour un prix bien inférieur (20 k€ environ en tarif estimatif). Une validation expérimentale du système d'acquisition par des mesures comparatives avec un impédancemètre disponible au FC LAB a été proposée sur des générateurs PàC comprenant 1, 3 et 20 cellules. Une étude visant à quantifier l'erreur maximale commise par l'appareil de caractérisation a montré que les performances offertes par l'outil sont comparables à celles des impédancemètres vendus dans le commerce. De plus, les fonctionnalités offertes par le système d'acquisition nous permettent de l'utiliser sur l'ensemble des bancs de caractérisation du FC LAB. Enfin, le système reste évolutif et pourra permettre l'introduction de nouvelles techniques de mesure par SIE dont notamment l'approche multi-sinus, mais aussi des approches plus « exotiques » comme la sollicitation par des signaux d'excitations triangulaires ou carrés afin de réduire autant que possible le temps d'acquisition du spectre d'impédance complet. Il sera possible aussi d'envisager l'adjonction de voies de mesures supplémentaires permettant ainsi l'acquisition de 93 voies par châssis PXI.

Une première étude sur un générateur composé de 20 cellules a démontré toute l'utilité de notre système d'acquisition dans un cadre de diagnostic de PàC. Nous avons remarqué une large disparité dans les impédances des cellules unitaires reflétant des interactions potentiellement fortes entre les performances de la PàC et le design du générateur. Nous avons ainsi pu conclure (dans le cadre des systèmes étudiés) que les cellules les plus éloignées de l'entrée des gaz réactifs ou du système de refroidissement souffraient d'un appauvrissement mineur en réactifs ainsi que d'un assèchement anormal.

Dans cette étude, la SIE nous a permis de mettre en évidence les comportements singuliers des cellules dans le générateur PàC. Néanmoins, il paraît judicieux de connaître l'état physique du système et de ses composants après la défaillance de ceux-ci dans l'optique de leur éventuel remplacement. Si la SIE permet de traduire l'état de certains des composants de la PàC, cette technique rencontre des limites dans l'analyse structurale de la membrane et des surfaces actives réellement disponibles aux électrodes. Dans ce travail, nous avons ainsi

ensuite proposé plusieurs solutions expérimentales, applicables aux PàC multi-cellules, permettant une forme d'analyse structurale des membranes en vérifiant leur intégrité.

La première méthode développée au FC LAB consiste à arrêter l'alimentation en gaz réactifs de part et d'autre de la membrane et à surveiller l'évolution des tensions cellules à vide. Si une cellule présente un défaut d'étanchéité, sa tension va diminuer plus rapidement que celles des cellules en bon état. Nous avons d'abord pu mettre à profit cette technique pour déterminer la présence d'une cellule défaillante dans un générateur de faible puissance (100 W) composé de 3 cellules. D'autres expérimentations sur des générateurs plus imposants (de 500W à 5 kW) ont montré aussi l'intérêt de cette méthode (et des méthodes qui en découlent) en permettant d'identifier plusieurs cellules défaillantes. Cette méthode est particulièrement adaptée pour détecter les cellules qui présentent des défauts d'étanchéité (au niveau des membranes et/ou des joints) conséquents comme des déchirures, des craquelures ou des perforations. Le plus souvent, ces défauts contribuent à une perméation non négligeable des réactifs à travers la membrane.

La seconde méthode plus communément appelée voltammétrie à balayage linéaire utilise la mesure du flux de courant faradique résultant de l'oxydation de l'hydrogène présent à l'électrode cathodique pour déterminer l'état de santé d'une membrane polymère. Nous avons présenté la méthodologie ainsi que des résultats expérimentaux obtenus en appliquant cette technique, initialement réservée à l'étude de cellules élémentaires, à un générateur complet (stack). Nous avons pu constater, sur un générateur composé de 3 cellules élémentaires et ayant fonctionné près de 400 h, que les perméabilités unitaires des membranes étaient fonction de leurs positions dans le générateur. Enfin, nous avons présenté les influences de certaines conditions opératoires sur les niveaux de dégradations subies par la/les membrane(s). Cette technique a montré tout son intérêt pour le diagnostic de générateurs multi-cellules. L'usage de cette méthode fine est particulièrement recommandé pour l'analyse de membranes présentant des dégradations/imperfections conséquentes comme des trous/porosités.

Concernant l'étude structurale de la couche catalytique, nous avons proposé d'adapter la Voltammétrie Cyclique (VC), également classiquement utilisée sur des mono-cellules. La VC est particulièrement recommandée pour l'étude des électrodes composant la PàC. La VC est d'ailleurs souvent utilisée en complément de spectres d'impédance. Cette méthode permet d'obtenir de nombreuses informations comme la surface réellement active, la densité de courant d'échange (double couche électrochimique), les possibles mécanismes d'adsorption et de désorption du polycristallin de platine, la présence de défauts d'étanchéité de la membrane, le coefficient de rugosité de l'électrode ou encore la pente de Tafel. A notre connaissance, cette technique n'avait cependant pas été appliquée sur des générateurs multi-cellules. Nous avons présenté le principe de fonctionnement de cette technique ainsi que des résultats expérimentaux sur des PàC mono et multi-cellules. Les expérimentations menées sur les générateurs complets (aux bornes du stack) ont permis d'obtenir des résultats montrant une

bonne concordance avec les mesures enregistrées au niveau des cellules individuelles, ce qui tend à conforter la validité de la méthode expérimentale et la signification physique de cette mesure. En outre, nous avons mis en évidence l'impact de certains paramètres de caractérisation et de conditions opératoires sur l'activité de l'électrode cathodique.

Concernant les moyens et les procédures expérimentales, un travail de fond doit être proposé sur les méthodes voltammétriques et leurs applications. Il faudrait notamment définir un protocole de test précis afin de valider complètement la méthode. Une plus grande expertise pour les mesures sur la PàC complète doit être proposée en intégrant notamment les disparités et leurs effets sur la valeur de la surface réellement active.

Nous avons porté ensuite un intérêt tout particulier aux différentes approches compatibles avec les mesures réalisées par le nouveau spectromètre d'impédance. Les modélisations physiques donnent généralement lieu à des temps de calcul et à une surparamétrisation souvent trop importante et complexe. Des approches de types boîtes noires, basées « signal » ou faisant appel à des techniques de traitement de l'information ont donc été jugées préférables et plus compatibles avec les objectifs de cette thèse. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ces modélisations ne décrivent pas toujours analytiquement les relations physiques entre les variables et que leurs performances sont directement liées aux données expérimentales considérées ainsi qu'à l'expertise sur le système. Dans ce contexte, les approches probabilistes sont très bien adaptées à nos besoins et à notre domaine d'application où l'incertitude, le doute au niveau des défauts et des données expérimentales peuvent régner. Les approches probabilistes qui incluent les Réseaux Bayésiens (RB) donnent lieu à de meilleures perceptions de l'origine du défaut et de la démarche à mener pour contrecarrer le défaut. L'approche bayésienne possède un avantage supplémentaire par rapport aux méthodologies statistiques ou logiques dans la mesure où elle permet de découvrir/ de mettre en évidence des liens causaux de tout type au travers d'une base de donnée expérimentale ou de l'expertise du système. Cet atout est particulièrement intéressant pour les systèmes complexes. A notre connaissance, peu de travaux publiés utilisent les réseaux bayésiens pour le diagnostic de PàC et aucun ne s'appuie sur de réelles données expérimentales. Notre travail s'inscrit ainsi résolument dans une optique exploratoire visant à étudier l'intérêt et la faisabilité de cette approche en vue de la détection et de la classification de défauts dans un système PàC de type PEFC.

L'approche bayésienne consiste à trouver les relations de causes à effets entre les données d'entrées (mesures fréquentielles ici) et la variable qui traduit l'état de la PàC contenue dans les données expérimentales. Dans une première approche, nous avons choisi d'utiliser le classifieur naïf de Bayes avec huit variables discriminantes pour différencier parmi sept modes de fonctionnement, incluant six modes de défaillances. Nos premiers résultats sont prometteurs. Notre classifieur a en effet permis de détecter 98,53% des erreurs contenues dans une base de test incluant 68 échantillons. Ce taux de bonne classification a été obtenu grâce à la mesure de l'impédance de PàC pour quatre fréquences seulement (500 Hz,

50 Hz, 5 Hz, 775 mHz). Toutefois, nous avons pu constater que l'approche bayésienne repose sur un formalisme bien précis et qui manque de souplesse dans la définition des variables continues, comme cela est le cas avec les impédances. Dès lors, la définition des classes pour chacune des variables apparaît complexe et la classification associée peut s'en trouver pénalisée. Un autre désavantage des approches supervisées comme celle des RB réside dans la difficulté à effectuer une généralisation des résultats obtenus. Le classifieur « optimisé » proposé ici ne peut pas être appliqué directement à des PàC aux technologies et donc aux comportements nettement différents. Cette constatation est aussi valable mais dans un degré moindre pour deux piles « identiques » (issues d'un même processus de fabrication) mais légèrement différentes dans les performances électriques. Néanmoins, il suffira de réapprendre ou simplement d'ajuster les relations causales entre les variables suivant l'importance des dissimilitudes observées au niveau des comportements de PàCs.

En conclusion, nous disposons d'un outil de diagnostic global (matériel et logiciel) capable de différencier distinctement sept modes de fonctionnement uniquement à partir de mesures électriques, tensions et courant. Dans l'exemple traité et avec un système d'acquisition optimisé, c'est-à-dire dédié à la mesure des quatre fréquences discriminantes, il serait possible de diagnostiquer l'état de la PàC et de ses cellules avec une grande précision dans un intervalle de temps compris entre cinq et dix secondes. Ipso facto, l'ensemble des 20 cellules pourrait être diagnostiqué dans une durée comprise entre 100 et 200 secondes.

Néanmoins, si le système de diagnostic proposé est particulièrement fiable et précis, il conviendrait sans doute de détailler plus en profondeur notre approche. Les RB ont certes fait apparaître d'excellentes perspectives dans la voie du diagnostic de PàC. Cependant, il serait par exemple utile et intéressant d'étudier certains aspects de cette méthodologie, comme notamment les performances du classifieur au regard du vieillissement de la PàC. De plus, le diagnostic des cellules élémentaires pourrait constituer une excellente source d'informations pour le diagnostic et la maintenance de la PàC. Une des solutions possible serait d'envisager l'emploi de RB hiérarchisés dit modèles hiérarchiques latents. Chaque cellule posséderait alors un classifieur naïf propre (sous-classifieur) avec une variable cible (défaut de la cellule) qui constituerait une des variables d'entrées d'un autre classifieur naïf dont la variable cible déterminerait le mode de fonctionnement global de la PàC. Il serait intéressant aussi de compléter l'étape de diagnostic par une étape corrective du défaut en proposant notamment des règles correctives sur les différents facteurs limitant ou gommant le défaut observé. Enfin, nous pourrions envisager de confronter cette méthodologie à d'autres types de défaut comme une contamination (monoxyde de carbone, ammoniac, sulfure d'hydrogène...) mais aussi à des défauts induisant un appauvrissement en gaz réactifs (joints d'étanchéité ou membranes percées, sous-stœchiométrie...).

Annexe du chapitre 4

Compléments expérimentaux des essais réalisés sur la Pile 3M.

I- Analyse des données expérimentales sur l'empilement de cellules.

A- Pour une densité de courant de 0,2 A/cm².

Le fonctionnement du système PàC pour une densité de courant si faible n'est pas vraiment représentatif d'une application réelle. En effet, le rendement système lié à ce point de fonctionnement particulier est peu flatteur ($\approx 15\%$). Néanmoins, pour notre étude, ce point de fonctionnement est particulièrement intéressant pour identifier les conditions qui favorisent un état d'assèchement de la PàC. La production d'eau à la cathode est en effet limitée et ne permet pas d'hydrater à elle seule correctement les conducteurs protoniques (membrane et ionomère des couches catalytiques). Dès lors, le niveau d'humidification dans les gaz réactifs mais aussi leurs débits jouent un rôle crucial.

Les artefacts qui apparaissent sur certains spectres d'impédances, notamment dans les hautes fréquences (entre 5 kHz et 2 kHz) et les basses fréquences (< 1 Hz) sont les conséquences des instationnarités du système causées par l'amplitude du courant d'excitation pour les « erreurs » de mesure à basse fréquence [Mcd05] et à des effets inductifs (perturbateurs) de la charge dynamique sur le courant d'excitation.

Sur la figure IV-3.1.2-1, nous pouvons voir que les spectres d'impédances présentent des allures bien différentes et qu'ils présentent un nombre différent d'arcs. Les spectres d'impédances correspondant aux expériences n°1, 11 et 12 présentent trois demi-arcs. On remarque que la présence de ces trois « boucles » coïncide avec les spectres les plus imposants. La signification de la troisième boucle capacitive, très rarement évoquée dans la littérature [Pag98], reste compliquée à expliquer. Pour Paganin et al., leurs observations montrent que cet arc de cercle est indépendant de l'épaisseur de la membrane [Pag98]. Toutefois, les auteurs concluent leurs analyses en mettant en avant les caractéristiques des phénomènes de transport d'eau dans la membrane pour justifier la présence de la boucle très basse fréquence.

Pour les spectres d'impédances restant (présentant deux demi-arcs), on observe différentes tendances quant au maxima atteints par le sommet des demi-arcs. En effet, on observe pour les spectres d'impédances n°3, 7, 9, 13 que le sommet de l'arc basse fréquence atteint une valeur plus importante (sur l'axe des imaginaires) que le sommet de l'arc haute fréquence. D'après le tableau IV-2.2-2, ces quatre expériences ont pour point commun une stœchiométrie cathodique de deux. Sachant que l'arc de cercle à basse fréquence est influencé par la cinétique de réduction de l'oxygène et notamment par la diffusion de matière vers les

sites catalytiques, nous pouvons penser que ces expériences provoquent des appauvrissements locaux mineurs.

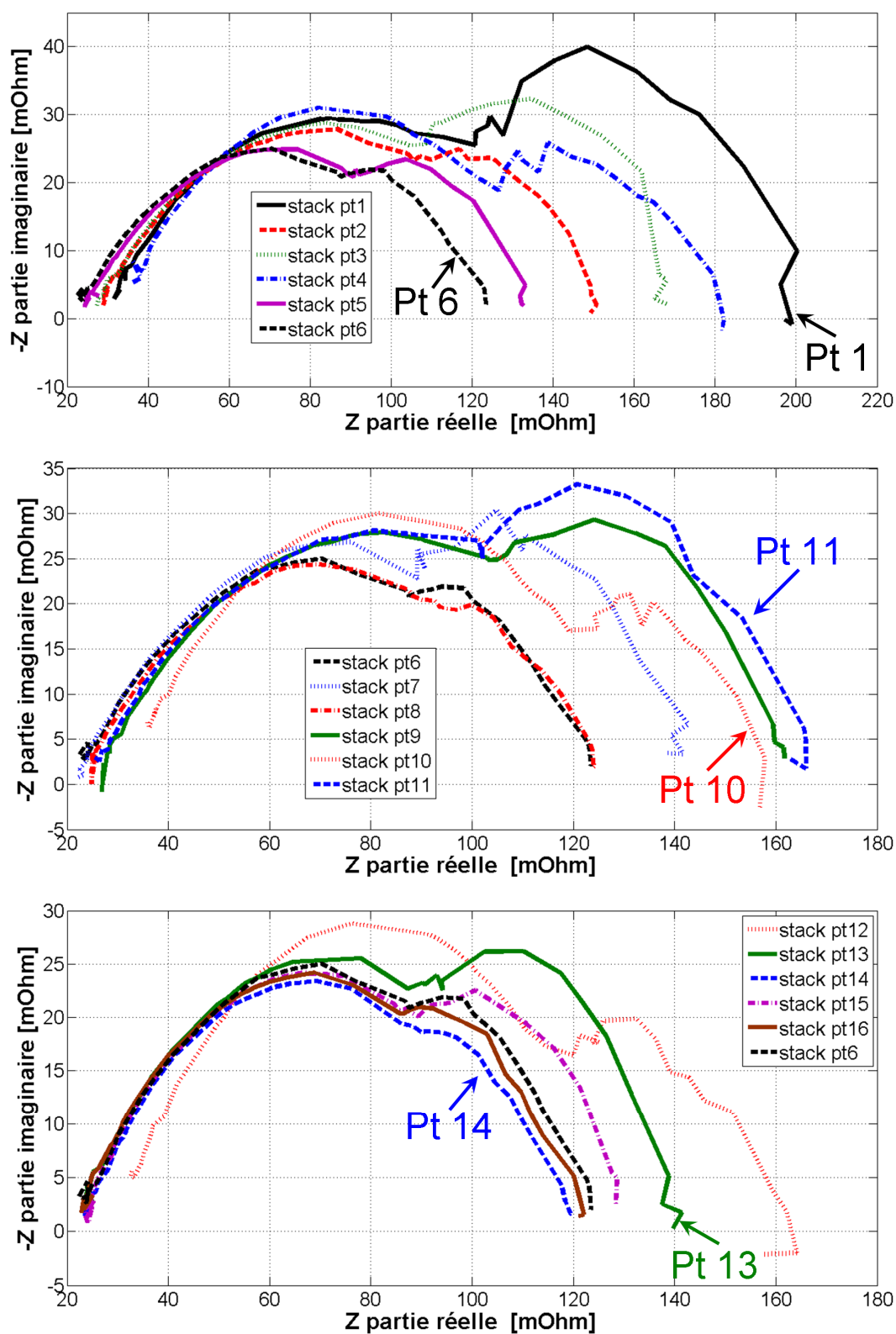


Figure IV-3.1.2-1. Spectres d'impédance relevés pour l'empilement de cellules et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,2 \text{ A/cm}^2$).

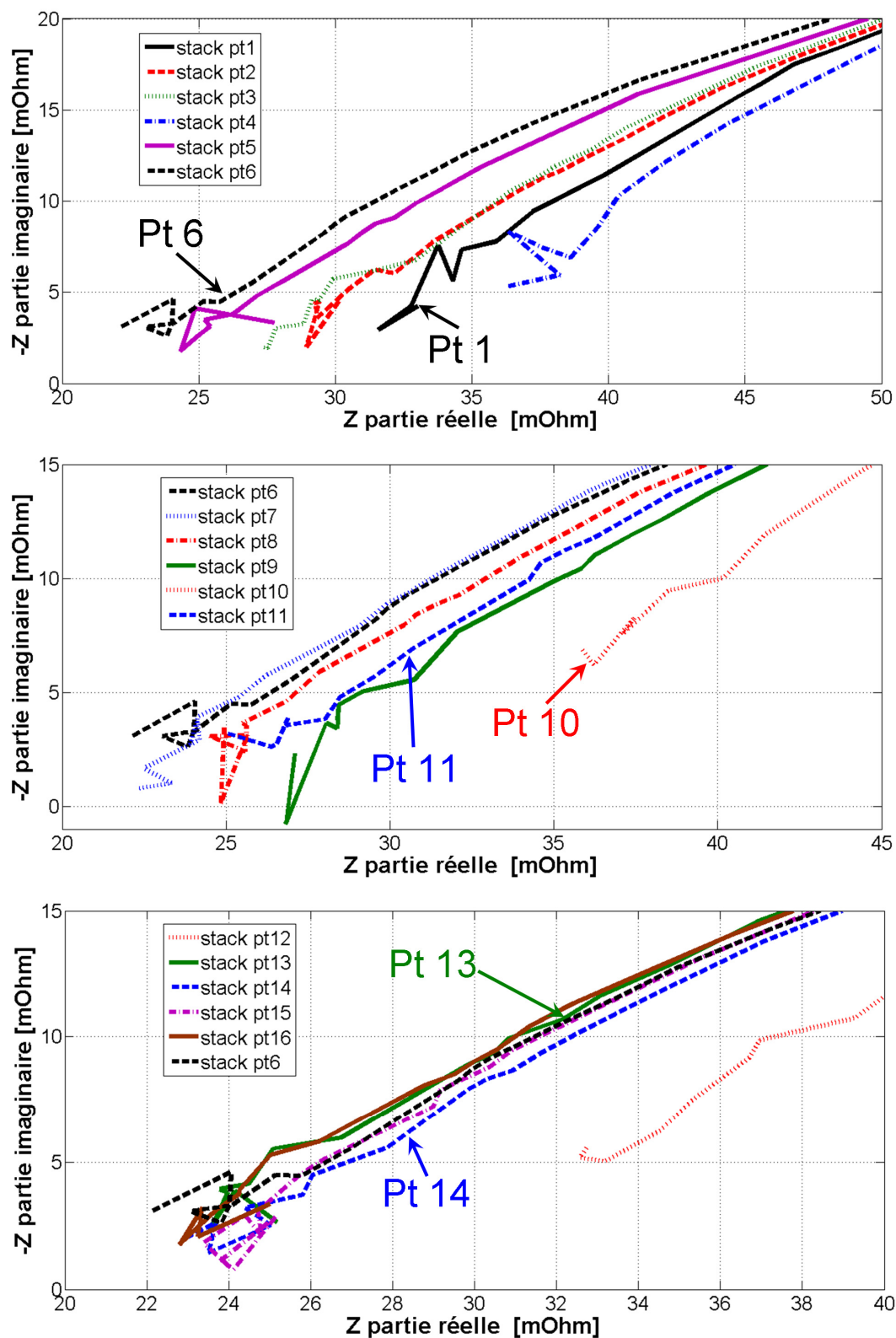


Figure IV-3.1.2-2. Zoom sur les spectres d'impédance relevés pour l'empilement de cellules et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,2 \text{ A/cm}^2$).

Une des principales conséquences d'un défaut d'assèchement est visible sur la résistance haute fréquence de la figure IV-3.1.2-2. Un état d'assèchement provoque une augmentation sensible de cette résistance suivant le degré d'assèchement. Les autres effets d'un assèchement prononcé sont une augmentation de la taille du demi-cercle haute fréquence (de quelques kHz à quelques Hz) qui correspond aux transferts de protons et d'électrons dans la couche catalytique [Kim09]. Une autre conséquence possible est une augmentation du demi-cercle à basse fréquence (de quelques Hz à quelques mHz) traduisant une diminution de la cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode.

Dans la partie précédente, nous avons pu constater que l'expérience n°6 montrait les meilleures performances électriques vis-à-vis du plan d'expérience investigué. Dorénavant, nous nous baserons sur la « valeur » (estimée car non mesurée expérimentalement le plus souvent) de la résistance haute fréquence de l'expérience n°6 pour déterminer si les conditions opératoires des autres expériences sont susceptibles de provoquer un assèchement. D'après ce critère et la figure IV-3.1.2-2, nous pouvons affirmer que les expériences n°1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12 provoquent un assèchement plus ou moins prononcé de la PàC. A ce titre, nous pouvons discerner différents degrés d'assèchement. Les expériences n°1, 4 et 10 sont celles provoquant l'assèchement le plus prononcé avec une augmentation (estimée) de la résistance haute fréquence de 50% environ. Ces expériences ont en commun une hygrométrie cathodique faible (35%) et une température de fonctionnement de la PàC élevée (80°C). Un assèchement modéré est déterminé pour les expériences n°2, 3, 9 et 12. A leurs tours, ces expériences ont en commun une hygrométrie cathodique faible (35%) mais une température de fonctionnement de la PàC bien inférieure (60°C). Enfin, le dernier groupe (expérimentations n°5, 8, 11) représente des « assèchements » mineurs.

C- Pour une densité de courant de 0,7 A/cm².

Cette densité de courant va nous permettre d'identifier notamment les expériences provoquant un noyage dans les compartiments de la PàC. En effet, la majorité de l'eau circulant et hydratant les couches actives et membranes dans la PàC provient de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode.



La production d'eau étant liée à l'activité électrochimique de la cathode, nous pouvons lier la valeur du courant électrique à la quantité d'eau produite à cette même électrode :

$$\text{Quantité d'eau produite} [mole.s^{-1}] = \frac{I \times n}{2 \times F} \quad (\text{Equation n° IV-3.1.2-2})$$

Où n représente le nombre de cellules.

Soit une augmentation de 40% d'eau produite à la cathode par rapport à une densité de courant de 0,5 A/cm².

Pour cette densité de courant, seules les expériences n°6, 7, 13, 14, 15, 16 ont pu être réalisées. Ces expériences ont pour point commun une hygrométrie cathodique de 75%. Cependant nous pouvons clairement observer des comportements différents entre les spectres d'impédances.

Un état de noyage à la cathode est favorisé par : une température de fonctionnement basse (qui limite les évaporations d'eau liquide), une stœchiométrie faible à la cathode (qui limite la quantité d'eau évacuée par l'air en sortie de PàC), des hygrométries relatives importantes dans les circuits d'alimentations en gaz réactifs et par un courant de polarisation de forte amplitude [You08].

Ce type de sollicitations se retrouve dans les expériences n°13, 14 et 15 et dans une moindre mesure dans l'expérience n°7. Les expériences n°13 et 15 sont celles qui donnent lieu aux plus imposants spectres d'impédances et ce sont aussi celles qui présentent les conditions opératoires les plus favorables à un noyage (voir tableau IV-2.2-2). Nous avons pu remarquer sur la figure IV-3.1.1-1 que les tensions de polarisation chutaient rapidement lorsque le courant de polarisation atteignait 70A (0,7 A/cm²). Il apparaît donc logique que les spectres d'impédances associés à un courant de 70A soient les plus grands. En effet, la dérivée autour du point de polarisation (relevée à partir des courbes de polarisation) correspond théoriquement à la résistance de polarisation (mesurée par SIE) qui n'est autre que le cumul des résistances associées aux différentes couches et phénomènes s'y déroulant : transfert de charge, diffusion... de la PàC [Yua07]. Qualitativement, ces observations permettent d'expliquer les mesures relevées par SIE et la tendance des spectres d'impédances.

Jusqu'à présent, nous avons pu remarquer que le jeu de paramètres de l'expérience n°6 correspondait au meilleur choix en termes de performance électrique. Toutefois, pour une densité de courant plus forte, ce sont les conditions de l'expérience n°16 qui induisent les meilleures performances. On remarquera aussi que la résistance haute fréquence de l'expérience n°6 est très légèrement en retrait par rapport aux autres expériences. Pour cette densité de courant, il n'est donc plus possible de distinguer les conséquences d'un jeu de paramètres conduisant à un assèchement (toutes les valeurs des résistances HF sont proches).

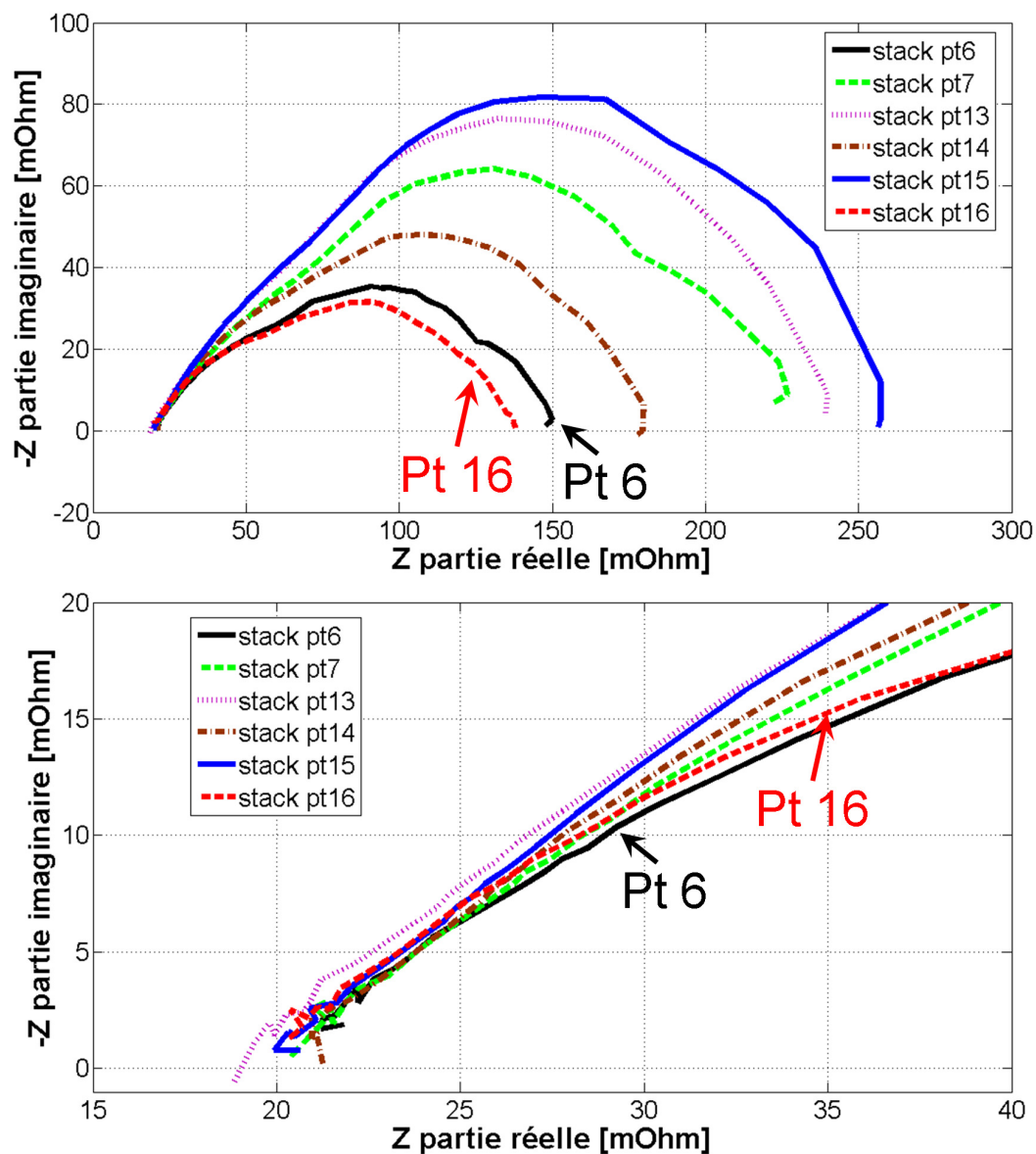


Figure IV-3.1.2-5. Spectres d'impédance relevés pour l'empilement de cellule (stack) et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,7 \text{ A/cm}^2$).

II- Analyse des données expérimentales sur les cellules unitaires.

A- Pour une densité de courant de 0,2 A/cm².

Une densité de courant de 0,2 A/cm² va nous permettre de mettre en évidence les assemblages membrane-électrodes souffrant d'une hydratation insuffisante. Ces essais viseront aussi à évaluer la structure fluide de la PàC. Pour cette densité de courant, nous avons choisi trois points du plan d'expérience ayant comme conséquence de provoquer différents degrés d'assèchement dans la PàC (expériences n° 4, 8 et 10). Les trois autres expériences correspondent à celles identifiées précédemment dans la section 3.1.2, comme induisant les meilleures performances électriques de la PàC (expérience n°6) et celles amenant le système à un noyage (expérience n°15 et 16) lorsque la densité de courant est plus élevée.

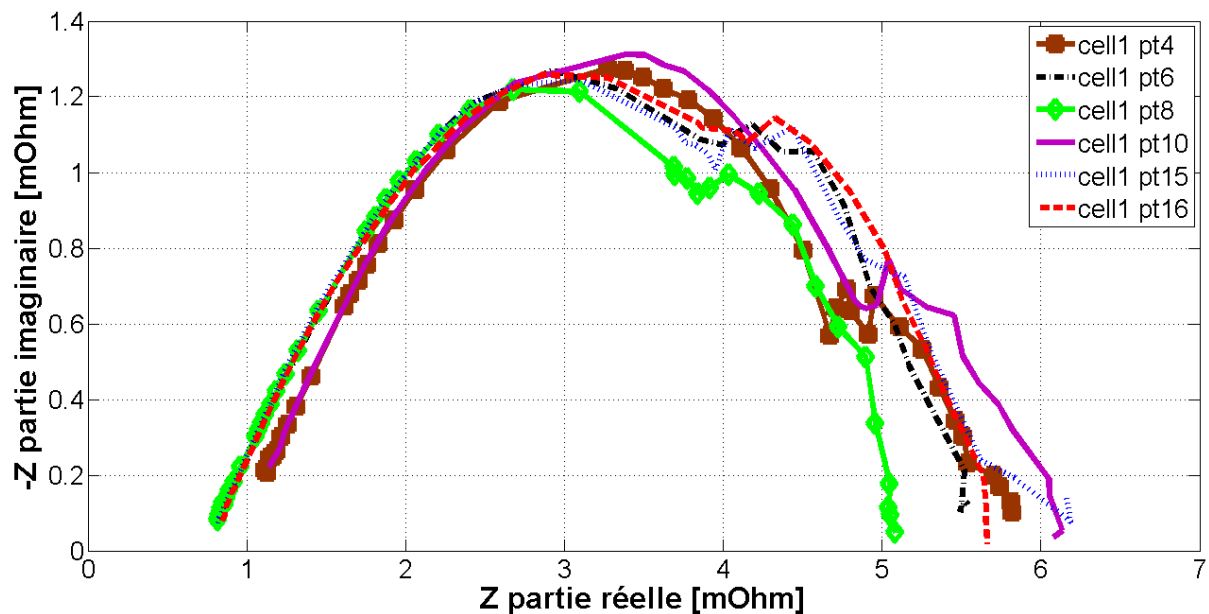


Figure IV-3.2.2-2. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°1 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,2$ A/cm²).

Nous pouvons observer sur la figure IV-3.2.2-2 que le comportement de la cellule n°1 est dominé par les phénomènes de transfert de charges dans la couche catalytique. Le second arc de diamètre, et de hauteur plus faible, n'indique pas de problème concernant la diffusion de matière à la cathode.

L'évolution dans la résistance de polarisation (figure IV-3.2.2-2) nous montre que les performances de la PàC sont meilleures pour un assèchement mineur (expérience n°8). À l'inverse, les moins bonnes performances sont obtenues lorsque la charge en eau dans la cellule est inadéquate, lors d'un noyage prononcé (expérience n°15) ou suite à un assèchement sévère (expérience n°10).

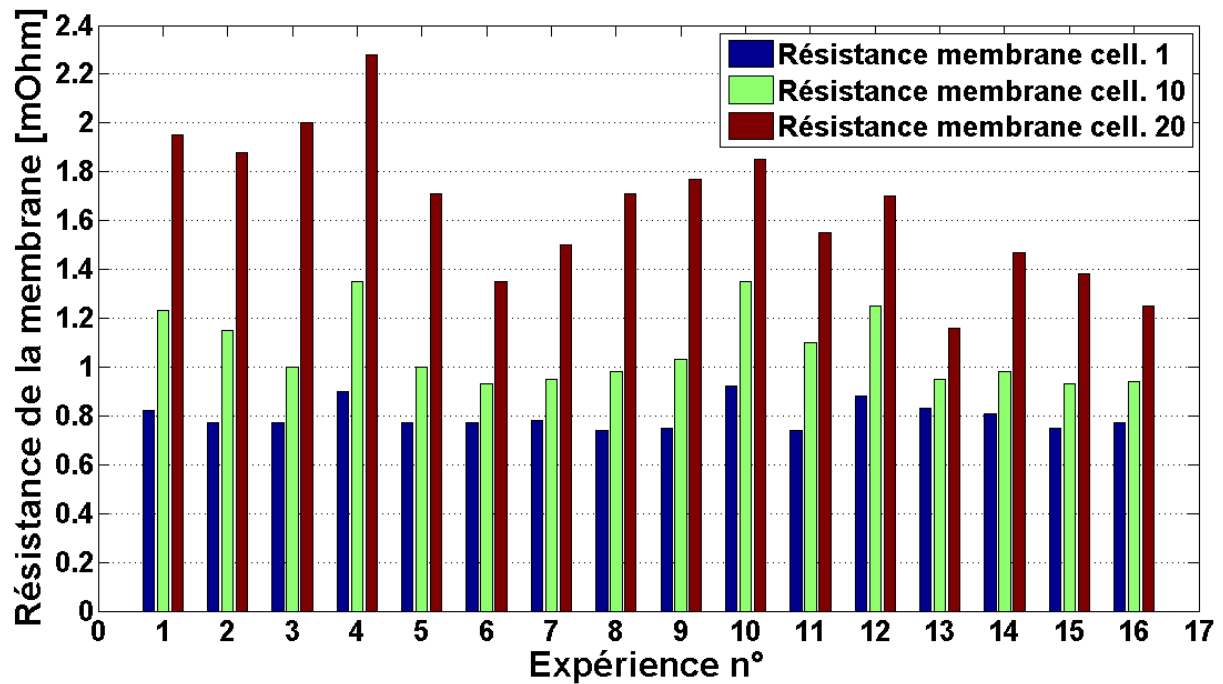


Figure IV-3.2.2-3. Evolution de la résistance des membranes pour les cellules n°1, 10, 20 en fonction des expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,2 \text{ A/cm}^2$).

Dans la section 3.1.2 du chapitre 4 et avec la figure IV-3.1.2-2, nous avons identifié que les expériences n°1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12 avaient une influence plus ou moins importante sur la résistance haute fréquence suivant le niveau d'assèchement provoqué par leurs conditions opératoires. Or, d'après les figures IV-3.2.2-2 et IV-3.2.2-3, les conditions asséchantes n'ont pas les mêmes impacts sur la résistance haute fréquence de la cellule n°1 que sur l'empilement complet. En effet, la plupart des expériences conduisant la PàC à un assèchement mineur ou modéré n'influence pas ou très peu la résistance haute fréquence de la cellule n°1. Toutefois, pour des assèchements sévères comme c'est le cas avec les expériences n°1, 4, 10, on retrouve cette influence mais de manière moins prononcée $\approx +26\%$ contre environ $+50\%$ pour l'empilement de cellules. Etrangement, les expériences n°13 et 14 indiquent une influence sur la résistance haute fréquence de la cellule n°1 tandis que les mesures sur l'empilement n'ont rien montré.

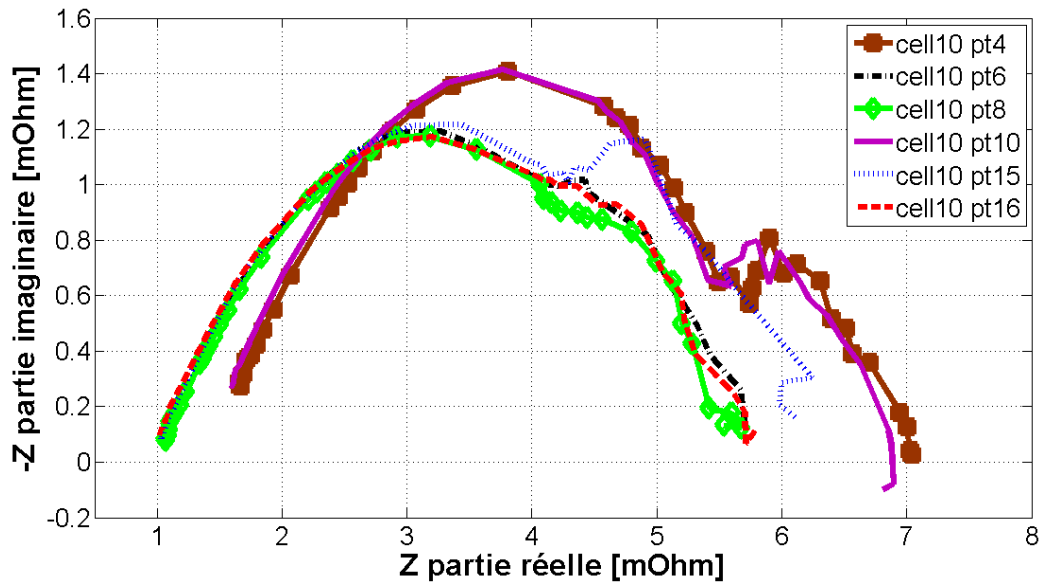


Figure IV-3.2.2-4. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°10 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,2 \text{ A/cm}^2$).

Les spectres d'impédances mesurés sur la cellule n°10 (voir figure IV-3.2.2-4) présentent les mêmes formes et caractéristiques que ceux issus de la cellule n°1, qui traduisent une prédominance des effets de transfert de charges sur l'impédance fréquentielle. Toutefois, on constate une augmentation entre 10 et 20% environ de la résistance de polarisation par rapport à la figure IV-3.2.2-2. L'augmentation de la taille des spectres d'impédances pour la cellule n°10 provient d'une dilatation combinée des arcs de cercle basse et haute fréquences. Pour la boucle basse fréquence, une augmentation du diamètre témoigne de difficultés dans la diffusion des gaz sans toutefois en préciser la nature (appauvrissement, obstruction dans la couche de diffusion,...). On notera également que la valeur des résistances haute fréquence a fortement augmenté par rapport à celle de la cellule n°1 et ce, quelles que soient les conditions opératoires choisies (voir figure IV-3.2.2-3). Néanmoins le rapport des résistances haute fréquence entre les expériences n°4 et 6 est plus important pour la cellule n°10 que pour la cellule n°1 (+45,2% contre +18,9%). Contrairement aux résultats des figures IV-3.2.2-2 et IV-3.2.2-3, l'expérience n°8 identifiée comme provoquant un assèchement très léger de la PàC contribue à faire croître quelque peu la résistance haute fréquence de la cellule n°10 (+15,4%) par rapport à l'expérience n°6. Toutes ces constatations à propos de la résistance haute fréquence et des arcs de cercle aboutissent à la conclusion que la cellule n°10 est moins bien alimentée en réactifs que la cellule n°1.

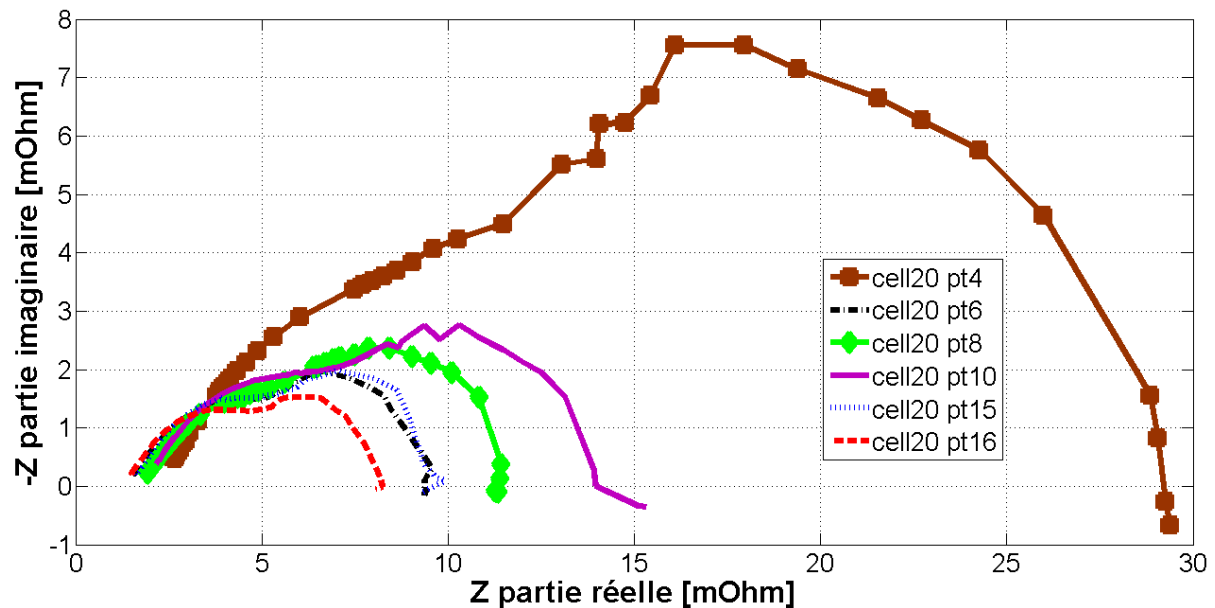


Figure IV-3.2.2-5. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°20 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,2 \text{ A/cm}^2$).

Pour la cellule n°20, nous pouvons voir que les réponses évoluent de façon conséquente suivant l'expérience considérée (voir figure IV-3.2.2-5). Sans surprise, les conditions particulièrement asséchantes de l'expérience n°4 aboutissent à la moins bonne réponse fréquentielle. A l'opposé, les meilleures performances sont obtenues lorsque les hygrométries relatives anodique et cathodique sont élevées (expérience n°6, 15 et 16 notamment). Nous pouvons aussi observer que les résistances de polarisation ont nettement évolué par rapport à la cellule n°1 et/ ou 10 et ce indépendamment de l'expérience et de ses conditions opératoires. Néanmoins, les variations sont d'autant plus importantes que l'assèchement est violent (+50% pour l'expérience n°15 et +378% pour l'expérience n°4 par rapport à la cellule n°1).

Nous remarquons aussi que l'arc de cercle relatant des problèmes de diffusion est prédominant dans la réponse fréquentielle de la PàC. De manière similaire aux conclusions apportées sur le comportement de la cellule n°10, nous pouvons estimer que la cellule n°20 souffre d'un appauvrissement prononcé en oxygène. Même si toutes les données ne sont pas présentées, les problèmes de diffusion de matière rencontrés par les cellules de la PàC dépendent essentiellement de la position des cellules par rapport à l'entrée air qui, nous le rappelons, se situe à proximité de la cellule n°1. Ce type de comportement a déjà été décrit dans de précédents travaux [Was09].

La quantité de gaz parvenant à la cellule n°20 étant réduite, la quantité d'eau apportée par le biais de l'eau sous forme vapeur contenue dans les gaz réactifs humides est donc aussi limitée. Ce qui a pour effet d'augmenter de manière significative la résistance haute fréquence (voir figure IV-3.2.2-3) et la sensibilité de la cellule n°20 aux conditions asséchantes. En effet, on constate que le rapport des résistances haute fréquence entre les expériences n°6 et 10 est de +68,9% pour la cellule n°20 contre +18,9% pour la cellule n°1.

C- Pour une densité de courant de 0,7 A/cm².

Pour cette densité de courant, il n'a pas été possible d'enregistrer les spectres d'impédances pour les expériences provoquant un assèchement, même minime. Ces expériences sont celles qui ont pour conditions opératoires une hygrométrie relative de 35% à la cathode. En effet, pour ce type de défaillance et comme le montrent les figures IV-3.2.1-4 et IV-3.2.2-8, les performances de la cellule n°20 ne sont pas bonnes (la tension de la cellule n°20 chute notamment de façon alarmante et bien en dessous du seuil de sécurité). De plus, le fonctionnement de cette cellule pour des courants inférieurs à 70A (quand cela est possible) présente des instabilités. Néanmoins, des spectres d'impédances pour les expériences n°6, 7, 13, 14, 15, 16 ont été enregistrés. Avec ces expériences, nous pourrions notamment déterminer les besoins/ excès en eau dans les cellules clés de la PàC (n°1, 10, 20).

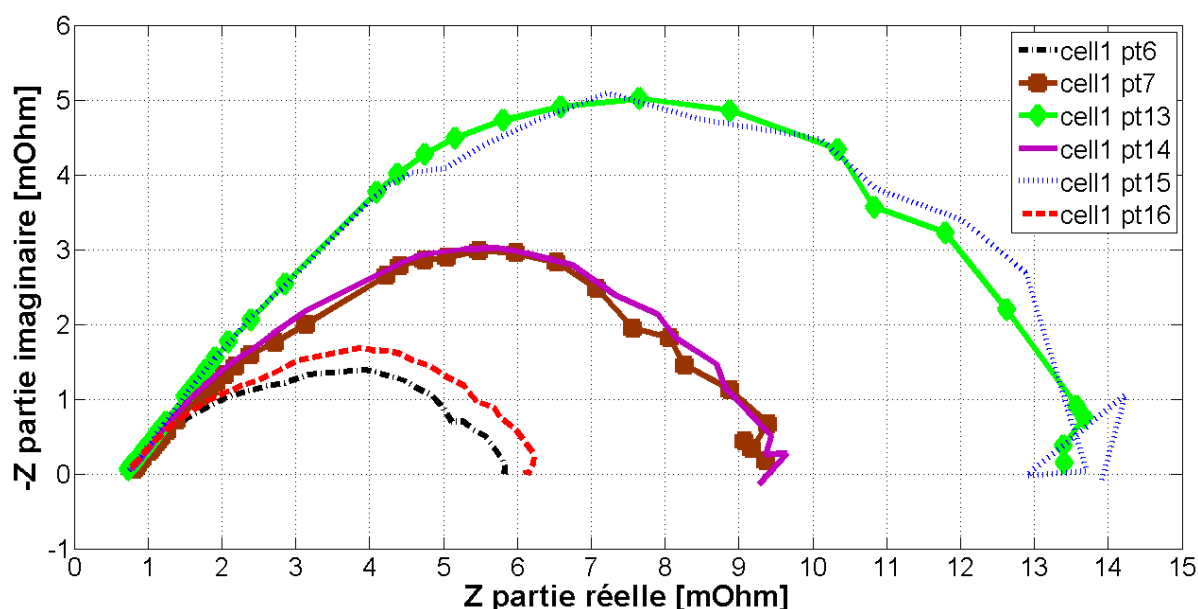


Figure IV-3.2.2-9. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°1 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,7$ A/cm²).

Dans la figure IV-3.2.2-9, nous pouvons remarquer que les spectres d'impédance se répartissent en trois groupes. Le premier groupe qui rassemble les expériences n°6 et 16 présente les meilleures performances notamment grâce à une stœchiométrie cathodique de 3, une hygrométrie cathodique de 75% et une température de fonctionnement de 80°C. Les spectres d'impédances associés à ces expériences ont une allure à trois boucles et ne présentent pas d'artefacts de mesure. Le second groupe est quant à lui constitué des expériences pour lesquelles la charge en eau à la cathode est plus importante (H.R=75%). Le dernier groupe est caractérisé par des hygrométries relatives anodique et cathodique maximales (H.R=75%) et par un facteur de stœchiométrie cathodique de 2 (expériences n°13 et n°15). L'allure des spectres d'impédances pour les expériences n°13 et 15 est composée d'une seule et unique boucle de type Warburg et traduit des problèmes dans la diffusion de l'oxygène vers les sites réactionnels.

La résistance haute fréquence est légèrement impactée par les différentes conditions opératoires des expériences menées. Une plus faible résistance est obtenue pour les expériences n°13,15 et 16 tandis que pour les autres expériences, on note une augmentation de $100\ \mu\Omega$ de cette résistance.

Des conclusions analogues à celles apportées pour les précédentes densités de courant peuvent être faites. Nous voyons encore une fois que les performances de la cellule n°1 sont optimales lorsque les conditions opératoires ne favorisent pas un noyage des compartiments de la PàC.

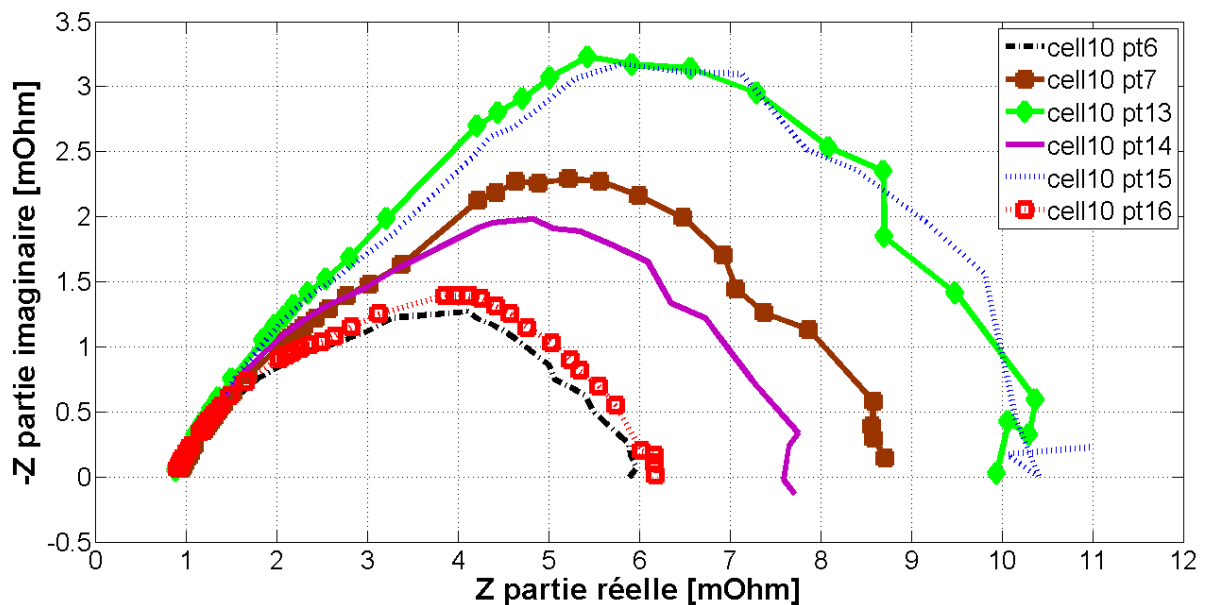


Figure IV-3.2.2-10. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°10 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,7\ \text{A/cm}^2$).

Pour la cellule n°10, les résultats de la figure IV-3.2.2-10 sont similaires à ceux obtenus pour une densité de courant de $0,5\ \text{A/cm}^2$. On observe que les résistances de polarisation ont sensiblement diminué à l'exception des expériences n°6 et 16 pour lesquelles les spectres d'impédances sont « identiques ». Les résultats de la figure IV-3.2.2-10 confirment que le design des plaques bipolaires et des nourrices n'affecte pas les performances de la cellule n°10. Néanmoins, les expériences visant à apporter/ accumuler une trop grande quantité d'eau dans la PàC conduisent à une augmentation du module des spectres d'impédances. Tandis que les expériences menées avec un facteur de stœchiométrie égal à 2 conduisent systématiquement aux moins bonnes performances, comme pour la cellule n°1.

La résistance haute fréquence est très légèrement impactée par les différentes conditions opératoires des expériences. Néanmoins, nous obtenons une plus faible résistance haute fréquence pour les expériences n°13 et 15. On mesure une différence de $80\ \mu\Omega$ entre les expériences n°13 et 6. Les variations dans la résistance haute fréquence visibles sur la figure IV-3.2.2-3 indiquent bien que les besoins en eau dans la cellule n°10 sont supérieurs à ceux de la cellule n°1.

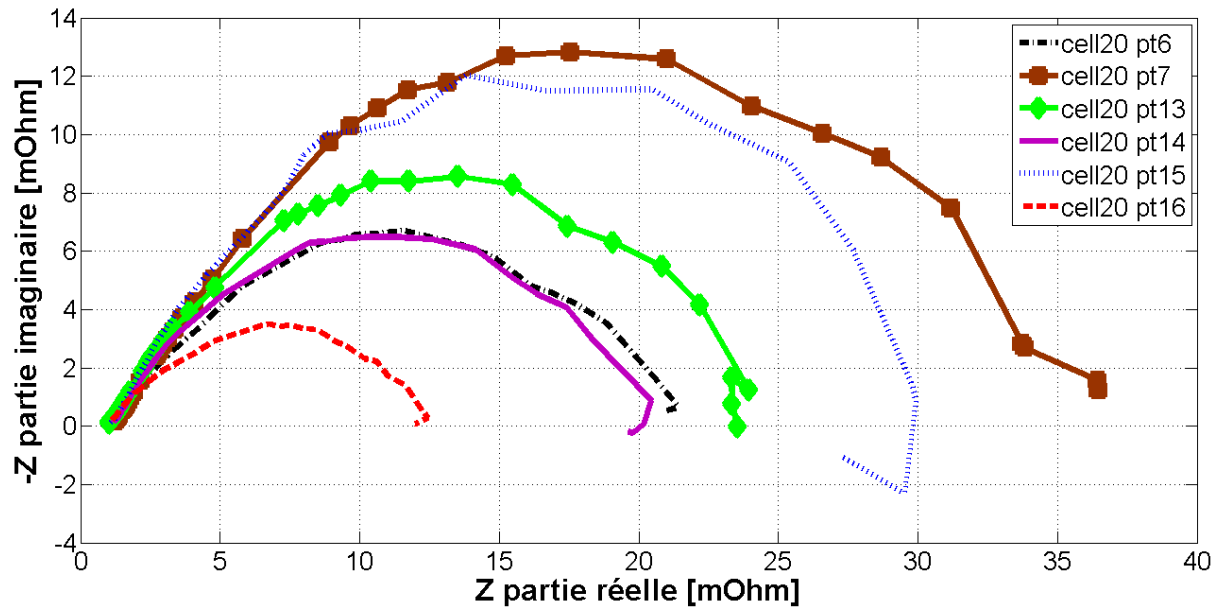


Figure IV-3.2.2-11. Spectres d'impédance relevés pour la cellule n°20 et pour les différentes expériences du tableau IV-2.2-2 ($J=0,7 \text{ A/cm}^2$).

L'allure des spectres d'impédance pour la cellule n°20 fait état de problèmes sérieux dans la diffusion d'oxygène à la cathode. Indépendamment de l'expérience considérée, les résistances de polarisation ont très fortement augmenté par rapport aux cellules n°1 ou n°10. Même si un facteur de stœchiométrie cathodique de 2 conduit toujours aux spectres d'impédance les plus larges. Nous pouvons remarquer que la quantité d'eau apportée par les gaz réactifs joue un rôle prépondérant dans la réponse fréquentielle de la PàC. Sur la figure IV-3.2.2-9, nous pouvons voir que les spectres d'impédances des expériences n°7 et 14 sont très similaires. Cependant, les conditions opératoires attachées à ces tests sont bien distinctes (tableau IV-2.2-2). Malgré un facteur de stœchiométrie plus faible, l'expérience n°7 donne lieu aux mêmes performances que l'expérience n°14 réalisée pourtant avec une stœchiométrie de 3. Nous avons conclu qu'une humidification trop importante dans les gaz réactifs saturait les couches de diffusion de la cellule n°1. Ce qui avait pour conséquence de bloquer l'accès aux sites réactionnels. Nous pouvons en conclure, à partir de la figure IV-3.2.2-11 et de l'expérience n°14, que la cellule n°20 nécessite une plus grande quantité d'eau en son sein pour obtenir de meilleures performances. Encore une fois, une réduction de l'activité électrochimique de la cellule n°20 semble être en cause dans les expériences où l'hygrométrie relative n'est pas maximale.

Références bibliographiques

- [Abe04] T. Abe, H. Shima, K. Watanabe, Y. Ito, *Study of PEFCs by AC impedance, current interrupt, and dew point measurements*, J Electrochem Soc, (2004), Vol. 151, pp. A101–106.
- [Ada05] W.A. Adams, J. Blair, K.R. Bullock, C.L. Gardner, *Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells*, J. Power Sources, (2005) Vol. 145, pp. 55-61.
- [Ahn02] S. -Y. Ahn, S. -J. Shin, H. Y. Ha, S. -A. Hong, Y. -C. Lee, T. W. Lim, I. -H. Oh, *Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack*, J. Power Sources, (2002), Vol. 106, pp. 295-303.
- [Akn08] P.Aknin, *De la mesure à sa représentation et sa discrimination. Application au diagnostic des infrastructures ferroviaires*, (2008), HDR ENS Cachan - INRETS.
- [Ali08] R. Alink, D. Gerteisen, M. Oszcipok, *Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation—An in situ and ex situ analysis*, J. Power Sources, (2008), Vol.182, pp. 175-187.
- [Alo09] D. Aloise, A. Deshpande, P. Hansen, P. Popat, *NP-hardness of Euclidean sum-of-squares clustering*, Machine Learning, (2009), Vol. 75, pp. 245–249.
- [And02-1] B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, *Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State*, Electrochim. Acta, (2002), Vol. 47, pp. 2223–2229.
- [And02-2] B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, *Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy*, Electrochim. Acta, (2002), Vol. 47, pp. 2223-2229.
- [And03] B. Andreaus, G.G. Scherer, *Proton-conducting polymer membranes in fuel cells – humidification aspects*, Solid State Ionics, (2003), Vol. 168, pp. 311-320.

[Ant01] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafions*, J Electroanal Chem, (2001) Vol. 499, pp. 85–94.

[Ant07] L. Antoni, J. P. Poirot-Crouvezier, F. Roy, X. Glipa, *Pile a combustible GENEPAC*, Techniques de l'ingénieur, (2007), IN52.

[Ant99] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, *Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEMFC*, J. Power Sources, (1999) Vol. 77, 136–142.

[Ara05] T. Araki, H. Koori, T. Taniuchi, K. Onda, *Simulation of the current density distribution for a PEMFC by using measured electrochemical and physical properties of the membrane*, J Power Sources, (2005), Vol. 152, pp. 60–66.

[Aza06-1] A.-M. Azad, *Fine-tuning of ceramic-based chemical sensors via novel microstructural modification: Part II: Low level CO sensing by molybdenum oxide, MoO₃*, Sensors and Actuators B: Chemical, (2006), Vol. 120, pp. 25-34.

[Aza06-2] A.-M. Azad, M. Hammoud, *Fine-tuning of ceramic-based chemical sensors via novel microstructural modification: I: Low level CO sensing by tungsten oxide, WO₃*, Sensors and Actuators B: Chemical, (2006), Vol. 119, pp. 384-391.

[Bar05-1] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*, New York: Elsevier/Academic Press; (2005).

[Bar05-2] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang, *Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells*, J Power Sources, (2005), Vol. 141, pp. 96–101.

[bas01] http://www.basinc.com/mans/EC_epsilon/Techniques/ChronoI/ca.html.

[Bas06-1] S. Basu, M.W. Renfro, B.M. Cetegen, *Spatially resolved optical measurements of water partial pressure and temperature in a PEM fuel cell under dynamic operating conditions*, J Power Sources, (2006), Vol. 162, pp. 286-293.

[Bas06-2] S. Basu, H. Xu, M. Renfro, B. Cetegen, *In situ Optical Diagnostics for Measurements of Water Vapor in a PEM Fuel Cell*, ASME Journal of Fuel Cell Science and Technology, (2006), Vol. 3, pp. 1-7.

[Bay09] <http://www.bayesia.com/>

[Beg07] S.Begot, F. Harel, J.M Kauffmann, M.C Pera, *Design and validation of a 2 kW-Fuel Cell Test Bench for Subfreezing Studies*, Fuel cells, (2008), Vol.1, pp. 23-32.

[Beg08] S.Begot, F. Harel, J.M Kauffmann, M.C Pera, *Freeze-thaw ageing effects on PEM fuel cells*, FDFC, (2008), Nancy.

[Ben92] A.B. Ben Rashed, D.R. Bull , G.J. Harris, *A neural network approach to fuel cell instrumentation for the detection of gas contaminants*, DSP in Instrumentation, (1992), Vol. 11, pp. 1-6.

[Ben07] M. Benallouch, R. Outbib, M. Boutayeb, A. Hernandez, *Estimation for a class of time-varying linear systems: application to fuel cell systems*, Ifac symposium on system, (2007).

[Bet04] M.C. Bétournay, G. Bonnell, E. Edwardson, D. Paktunc, A. Kaufman, A.T. Lomma, *The effects of mine conditions on the performance of a PEM fuel cell*, J. Power Sources, (2004), Vol. 134, pp. 80-87.

[Bi08] W. Bi, T.F. Fuller, *PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in Nafion electrolyte*, J Electrochem Soc., (2008), Vol.155, pp. B215–221.

[Bi09] W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T.F. Fuller, *The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell*, Electrochim. Acta, (2009), Vol. 54, pp. 1826-1833.

[Bor04] R. Borup, J. Davey, D. Wood, F. Garzon, M. Inbody, D. Guidry, *PEM fuel cell durability*, DOE Hydrogen Program, (2004), Progress Report.

[Bor06-1] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, *PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements*, J. Power Sources, (2006) Vol. 163, pp. 76–81.

[Bor06-2] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, *Proceedings of the Fuel Cells Durability*, first ed. (2006) Washington, pp. 21–42.

[Bor95] R.L. Borup, N.E. Vanderborgh, *Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications*, Mater. Res. Soc. Symp., (1995), Vol. 393, pp. 151–155.

[Bos00] AD. Bosco, MH Fronk, *Fuel cell flooding detection and correction*, US Patent 6,103,409, (2000).

[Bre07] D.J.L. Brett, P. Aguiar, N.P. Brandon, A.R. Kucernak, *Measurement and modelling of carbon monoxide poisoning distribution within a polymer electrolyte fuel cell*, Int J Hydrogen Energy, (2007), Vol. 32, pp. 863-871.

[Bra05] E.Bradley Easton, Peter G.Pickup, *An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes*, electrochimica acta, (2005), Vol. 50, pp. 2469-2474.

[Bro97] K. Broka, P. Ekdunge, *Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafions 117 membrane and recast film for PEM fuel cell*, J Appl Electrochem, (1997), Vol. 27, pp. 117–123.

[Bru02] F. A. de Bruijn, D. C. Papageorgopoulos, E. F. Sitters, G. J. M. Janssen, *The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes*, J. Power Sources, (2002), Vol. 110, pp. 117-124.

[Bru04] C.Brunetto,G.Tina, G. Squadrito, A.Moschetto, *PEMFC diagnostics and modelling by electrochemical impedance spectroscopy*, IEEE mecon 2004, Dubrovnik, (2004).

[Bru09] C. Brunetto, A. Moschetto, G. Tina, *PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy*, Electric Power Systems Research, (2009), Vol. 79, pp. 17-26.

[Büc01] F.N. Büchi, G.G. Scherer, *Investigation of the transversal water profile in Nafion membranes in polymer electrolyte fuel cells*, J. Electrochem. Soc., (2001), Vol. 148, pp. A183–A188.

[Büc95] FN. Büchi, A. Marek, GG. Scherer, *In situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses*, J Electrochem Soc., (1995), Vol. 142, pp.1895–901.

[Bul02] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand, *Modelling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes : diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions*, J. Electroanal. Chem., (2002), Vol. 527, pp. 143-155.

[Bun86] NJ. Bunce, SJ. Sondheimer, CA Fyfe, *Proton NMR method for the quantitative determination of the water content of the polymeric fluorosulfonic acid Nafion-H*, Macromolecules, (1986), Vol. 19, pp. 333–342.

[Cel91] G. Celeux, G Govaert, *A classification EM algorithm for clustering and two stochastic versions*, Rapport de recherche RR-1364, Inria, (1991).

[Cha03] S. H. Chan, S. K. Goh, S. P. Jiang, *A mathematical model of polymer electrolyte fuel cell with anode CO kinetics*, Electrochim. Acta, (2003), Vol. 48, pp. 1905-1919.

[Cha04] C.Charissoux, *rapport d'activité LITEN*, (2004).

[Cha07] W.R. Chang, J.J. Hwang, F.B. Weng, S.H. Chan, *Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell*, J Power Sources, (2007), Vol. 166, pp. 149-154.

[Cha08] F. Charreteur, S. Ruggeri, F. Jaouen, J.P. Dodelet, *Increasing the activity of Fe/N/C catalysts in PEM fuel cell cathodes using carbon blacks with a high-disordered carbon content*, Electrochim. Acta, (2008), Vol. 53, pp. 6881-6889.

[Cha09] T. Chateau, *cours d'imagerie : introduction à la reconnaissance de forme, décision bayésienne*, http://www.lasmea.univ-bpclermont.fr/Personnel/Thierry.Chateau/vision_gmm3

[Che07-1] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*, J. Power Sources, (2007), Vol. 165, pp. 739-756.

[Che07-2] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, J. Zhang, *Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells*, J. Power Sources, (2007), Vol.167, pp. 25–31.

[Chi88] J. S. Chiou, D. R. Paul, *Gas permeation in a dry Nafion membrane*, Ind. Eng. Chem., (1988), Vol 27, pp. 2161 - 2164.

[Che08] J. Chen, B. Zhou, *Diagnosis of PEM fuel cell stack dynamic behaviors*, J Power Sources, (2008), Vol. 177, pp. 83-95.

[Cho04] E.A. Cho, J.J. Ko, H.Y. Ha, S.A. Hong, K.Y. Lee, T.W. Lim and I.H. Oh, *Effects of water removal on the performance degradation of PEMFCs repetitively brought to <0°C*, J. Electrochem. Soc., (2004), Vol.151, pp. A661–A665.

[Cho05] E. Cho, *A Study on Performance Degradation of PEMFC by Water Freezing*, Workshop on Fuel Cell Operation at Sub-Freezing Temperatures, (2005).

[Ciu00] M. Ciureanu, H. Wang, *Electrochemical impedance study of anode CO –poisoning in PEM fuel cells*, J New Mater Electrochem Syst, (2000), Vol. 3, pp. 107-119.

[Ciu03] M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy*, Catalysis Today, (2003), Vol. 82, pp. 195-206.

[Ciu99] M. Ciureanu, H. Wang, *Electrochemical impedance study of membrane-electrode assemblies in PEM fuel cells. I electrooxidation of H₂ and H₂/Co mixtures on Pt/Ru-based Gas diffusion electrodes*, J. Electrochem. Soc, (1999), Vol. 146, pp. 4031-4040.

[Cle03] S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu, *Catalyst-coated composite membranes*, Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications, vol. 3, Wiley; (2003). pp. 566–575.

[Cle06] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, U. Beuscher, *A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation*, J. Power Sources, (2006), Vol. 158, pp. 446–454.

[Col00] I. Colombet, A. Ruelland, G. Chatellier, F. Gueyffier, P. Degoulet, M.C Jaulent, *Models to predict cardiovascular risk : comparaison of CART, Multilayer Perceptron and Logistic Regression*, Proc AMIA Symp, (2000), pp. 156-60.

[Con02] B. E. Conway, W. G. Pell, *Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices*, J. Power Sources, (2002), Vol. 105, pp. 169-181.

[Coo05] K.R. Cooper, V. Ramani, J.M. Fenton, H.R. Kunz, *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*. Southern Pines, Scribner Associates Inc., (2005).

[Coo06] K.R. Cooper, M. Smith, *Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement*, J Power Sources, (2006), Vol. 160, pp. 1088-1095.

[Dar95] K. Darowicki, Theoretical description of fundamental-harmonic impedance of a two-step electrode reaction, *Electrochim. Acta*, (1995), Vol. 40, pp. 767-774.

[Deb29] P. Debye, *Polar molecules*, chemical catalogue Company, New-York, (1929).

[Di06] D. Di Penta, K. Bencherif, M. Sorine, Q. Zhang, *Fuel Cell Carbon Monoxide Poisoning Estimation and Control with Air Bleed Injection*, in: IEEE International Conference on Control Applications, Munich, (2006).

[Di07] D. Di Penta, K. Bencherif, Q. Zhang, M. Sorine, *Carbon Monoxide Adaptive Observer for Fuel Cell Fault Detection*, in: European Control Conference (ECC), Kos, Greece, (2007).

[Din00] H.N. Dinh, X.M. Ren, F.H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, *Electrocatalysis in direct methanol fuel cells in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces*. J Electroanal Chem, (2000), Vol. 491, pp. 222–233.

[Div98] J. Divisek, H. -F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt, U. Stimming, *Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels*, *Electrochim. Acta*, (1998), Vol. 43, pp. 3811-3815.

[Don05] Q. Dong, J. Kull, M.M. Mench, *In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell*, *J Power Sources*, (2005), Vol. 139, pp. 106–114.

[Du06] B. Du, Q. Guo, R. Pollard, D. Rodriguez, C. Smith, J. Elter, *PEM fuel cells: Status and challenges for commercial stationary power applications*, *J. Met. Miner. Mater.*, (2006), Vol. 58, pp. 45-49.

[Eik99] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells*, *J Electroanal Chem*, (1999), Vol. 475, pp. 107–123.

[Esc09] T. Escobet, D. Feroldi, S. de Lira, V. Puig, J. Quevedo, J. Riera, M. Serra, *Model-based fault diagnosis in PEM fuel cell systems*, *J. Power Sources*, (2009), Vol. 192, pp. 216-223.

[Far05] C.G. Farrell, C.L. Gardner, M. Ternan, *Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells*, *J. Power Sources*, (2005), Vol. 171, pp. 282-293.

[FCT] Fuel Cell TEsting and STandardisation thematic NETwork (FCTESTNET), <http://ie.jrc.ec.europa.eu/fctestnet/>.

[Fei04] K. Feindel, L.-A. LaRocque, D. Starke, S. Bergens, R. Wasylishen, *In situ observations of water production and distribution in an operating H₂/O₂ PEM fuel cell assembly using ¹H NMR microscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), Vol. 126, pp. 11436–11443.

[Fei06] K. Feindel, S. Bergens, R. Wasylishen, *Insights into the distribution of water in a self-humidifying H₂O₂ protonexchange membrane fuel cell using ¹H NMR microscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), Vol. 128, pp. 14192–14201.

[Fei07] K. Feindel, S. Bergens, R. Wasylishen, *The influence of membrane electrode assembly water content on the performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell as investigated by ^1H NMR microscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys., (2007), Vol. 9, pp. 1850–1857.

[Fen01] C. Fennie, D. Reisner, J. Barbetta, P. Singh, *Fuzzy Logic-Based State-of-Health Determination of PEM Fuel Cells*, Procs. EVS-18, Berlin, (2001).

[Fon08] G. Fontes, C. Turpin, S. Astier, *A large signal dynamic circuit model of a H_2/O_2 PEM fuel cell: description, parameter identification and exploitation*, FDFC, Nancy, (2008).

[For05] A. Forrai, H. Funato, Y. Yanagita, Y. Kato, *Fuel-Cell Parameter Estimation and Diagnostics*, Energy conversion, (2005), Vol.20, pp. 668-675.

[Fou06] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, *Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements*, J Power Sources, (2006), Vol. 159, pp. 905-913.

[Fow] M. Fowler, *Degradation and reliability analysis of pem fuel cell stacks*.

[Fra04] M. De Francesco, E. Arato, P. Costa, *Transport phenomena in membranes for PEMFC applications: an analytical approach to the calculation of membrane resistance*, J Power Sources, (2004), Vol. 132, pp. 127-134.

[Fre01] T.J.P. Freire, E.R. Gonzalez, *Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells*, J Electroanal Chem (2001), Vol. 503, pp. 57–68.

[Fri04] J. Frisk, W. Boand, M. Hicks, M. Kurkowski, R. Atanasoski and A. Schmoedel, *MEA Component Durability*, Fuel Cell Seminar San Antonio, (2004).

[Fu09] J. Fu, M. Hou, C. Du, Z. Shao, B. Yi, *Potential dependence of sulfur dioxide poisoning and oxidation at the cathode of proton exchange membrane fuel cells*, J. Power Sources, (2009), Vol. 187, pp 32-38.

- [Gar03] J. Garnier, M.C. Pera, D. Hissel, F. Harel, D. Candusso, N. Glandut, J.P. Diard, A. De Bernardinis, J.M. Kauffmann, G. Coquery, *Dynamic PEM fuel cell modeling for automotive applications*, Vehicular Technology Conference, (2003), Vol. 5, pp. 3284 – 3288.
- [Gar06] J. Garnier, *Association en parallèle de générateurs pile à combustible PEMFC*, thèse, UTBM/UFC Belfort – France, 2006.
- [Gar07] F.H. Garzon, *Effects of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance*, DOE Hydrogen Program, (2007).
- [Ge06] S. Ge, C.Y. Wang, *In situ imaging of liquid water and ice formation in an operating PEFC during cold start*, Electrochem Solid State Lett, (2006), Vol. 9, pp. A499–A503.
- [Ger96] L. Gerbaux, *Modélisation d'une pile a combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, Thèse, 1996.
- [Ger08] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, *Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell*, J. Power Sources, (2008), Vol. 177, pp. 348-354.
- [Ger09] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, *Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell*, J. Power Sources, (2009), Vol. 187, pp. 165-181.
- [Gho06] PC. Ghosh, T. Wuster, H. Dohle, N. Kimiaie, J. Mergel, D. Stolten, *In situ approach for current distribution measurement in fuel cells*, J Power Sources, (2006), Vol. 154, pp. 184–191.
- [Gon06] C. Gondrand, *Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible*, thèse (2006).
- [Gop03] C. V. Gopal Reddy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, *Detection of CO in a reducing, hydrous environment using CuBr as electrolyte*, Sensors and Actuators B: Chemical, (2003), Vol. 92, pp. 351-355.

[Got98] S. Gottesfeld, J. Pafford, *A low temperature sensor for the detection of carbon monoxide in hydrogen*, J. Electrochem. Soc., (1998), Vol. 135, pp. 2651.

[Gou05] J. Goupy, *Plans d'expériences*, (2005).

[Gro00] S.A. Grot, et al., *Method of monitoring CO concentrations in hydrogen feed to a PEM fuel cell*, US Patent # 6,063,516 (2000).

[Gro99] S.A. Grot, et al., *Fuel cell CO sensor*, US Patent # 6,001,499 (1999).

[Gu04] T. Gu, W.K. Lee, J.W.V. Zee, M. Murthy, *Effect of reformat components on PEMFC performance*, J Electrochem Soc, (2004), Vol. 151, pp. A2100–A2105.

[Hal04] R. Halseid, P.J.S. Vie, R. Tunold, *Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes*, J. Electrochem. Soc., (2004), Vol. 151, pp. A381–A388.

[Hak05] A. Hakenjos, C. Hebling, *Spatially resolved measurement of PEM fuel cells*, J Power Sources, (2005), Vol. 145, pp. 307–311.

[Har02] F. Harel, S. Jemeï, X. François, M.-C. Péra, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, *Experimental investigations on PEMFC: a test bench design*, FDFC'02 France Deutschland Fuel Cell Conference 2002, 65–72.

[Har05] F. Harel, X. François, D. Candusso, M-C. Péra, D. Hissel, J-M. Kauffmann, *PEMFC durability test under specific dynamical current solicitation linked to vehicle road cycle*, European Fuel Cell Forum, Lucerne (2005).

[Har08-1] F. Harel, *Expérimentations de piles à combustible en approche système embarqué*, Rapport INRETS LTE Nr. 0802, 2008.

[Har08-2] F. Harel, *LabVIEW orchestre les bancs d'essais pile à combustible au FCLAB*, <http://sine.ni.com/cs/app/doc/p/id/cs-11778>

[Has02] A. Hashimoto, T. Hibino, M. Sano, *A fuel-cell-type sensor for detection of carbon monoxide in reformed gases*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, (2002), Vol. 5, pp. H1–H3.

[He03] W. He, G. Lin, T.V. Nguyen, *Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells*, *AIChE J.*, (2003), Vol. 49, pp. 3221–3228.

[Her06-1] A. Hernandez, *Diagnostic d'une pile a combustible de type PEFC*, thèse, (2006).

[Her06-2] A. Hernandez, D. Hissel, R. Outbib, *Fuel cell fault diagnosis: A stochastic approach*, *Industrial Electronics, 2006 IEEE International Symposium*, (2006), Vol.3, pp. 1984-1989.

[Her08] A. Hernandez, D. Hissel, R. Outbib, *Méthodes de diagnostic de systèmes multiphysiques*, *technique de l'ingénieur*, (2008).

[Hin04-1] G. Hinds, *NPL Report DEPC-MPE 002*, 2004, pp. 25–42.

[Hin04-2] G. Hinds, *Performance and Durability of PEM Fuel Cells: A Review*, *NAT. PHYS. LAB*, Teddington, (2004).

[Hin09] M. Hinaje, I. Sadli, J.-P. Martin, P. Thounthong, S. Raël, B. Davat, *Online humidification diagnosis of a PEMFC using a static DC–DC converter*, *Int J Hydrogen Energy*, (2009), Vol. 34, pp. 2718-2723.

[His04] D. Hissel, M. C. Péra, J. M. Kauffmann, *Diagnosis of automotive fuel cell power generators*, *J Power Sources*, (2004), Vol. 128, pp. 239-246.

[His07] D. Hissel, D. Candusso, F.Harel, *Fuzzy clustering durability diagnosis of polymer electrolyte fuel cells dedicated to transportation applications*, *IEEE transactions on vehicular technology*, (2007), Vol. 56, pp. 2414-2420.

[Hot03] T. Hottinen, M. Noponen, T. Mennola, O. Himanen, M. Mikkola, P. Lund, *Effect of ambient conditions on performance and current distribution of a polymer electrolyte membrane fuel cell*, *J Appl Electrochem*, (2003), Vol. 33, pp. 265–271.

- [Hou07] J. Hou, W. Song, H. Yu, Y. Fu, Z. Shao, B. Yi, *Electrochemical impedance investigation of proton exchange membrane fuel cells experienced subzero temperature*, J Power Sources, (2007), Vol. 171, pp. 610-616.
- [Hua06] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, *Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability*, J. Polym. Sci. 16, (2006), pp. 2346–2357.
- [Hun09] Y. Hung, H. Tawfik, D. Mahajan, *Durability and characterization studies of polymer electrolyte membrane fuel cell's coated aluminum bipolar plates and membrane electrode assembly*, J Power Sources, (2009), Vol. 186, pp. 123-127.
- [Hus07] A. Husar, M. Serra, C. Kunusch, *Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack*, J. Power Sources, (2007), Vol. 169, pp. 85-91.
- [Ina06] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells*, Electrochim. Acta, (2006), Vol. 51, pp. 5746–5753.
- [Jao03] F. Jaouen, G. Lindbergh, K. Wiezell, *Transient techniques for investigating mass-transport limitations in gas diffusion electrodes*, J Electrochem Soc., (2003), Vol. 150, pp.A1711–1718.
- [Jes09] J.L. Jespersen, E. Schaltz, S.K. Kær, *Electrochemical characterization of a polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane unit cell*, J. Power Sources, (2009), Vol. 191, pp. 289-296.
- [Jia05] R. Jiang, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Electrochemical oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures in higher temperature ($T_{cell} > 100^{\circ}\text{C}$) proton exchange membrane fuel cells: Electrochemical impedance spectroscopy*, J. Electrochem. Soc., (2005), Vol. 152, pp. A1329–A1340.

- [Jia06] R. Jiang, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects*, J. Power Sources, (2006), Vol. 150, pp. 120-128.
- [Jia09] J. Jia, Y. Wang, Q. Li, Y.T. Cham, and M. Han, *Modeling and Dynamic Characteristic Simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, IEEE Trans. Energy Convers., vol. 24, no. 1, pp. 283-291, March 2009.
- [Jim05] S. Jimenez, J. Soler, R.X. Valenzuela, L. Daza, *Assessment of the performance of a PEMFC in the presence of CO*, J. Power Sources, (2005), Vol. 151, pp. 69.
- [Kad09] T. Kadyk, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, *Nonlinear frequency response analysis of PEM fuel cells for diagnosis of dehydration, flooding and CO-poisoning*, J. Electroanal. Chem., (2009), Vol. 630, pp. 19-27.
- [Kam09] V. Kamavaram, V. Veedu, A.M. Kannan, *Synthesis and characterization of platinum nanoparticles on in situ grown carbon nanotubes based carbon paper for proton exchange membrane fuel cell cathode*, J Power Sources, (2009), Vol. 188, pp. 51-56.
- [Kaw98] S. Kawatsu, *Fuel cell generator and method of the same*, US Patent # 5,712,052 (1998).
- [Keo99] E. Keogh, M. Pazzani, *Learning augmented Bayesian classifiers: A comparison of distribution-based and classification-based approaches*, in proceedings of the Seventh International Workshop on Artificial Intelligence and Statistics, (1999), pp.225-230.
- [Kim01] J.D. Kim, Y. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, *Effect of CO gas and anode-metal loading on H₂ oxidation in proton exchange membrane fuel cell*, J. Power Sources, (2001), Vol. 103, pp. 127–133.
- [Kim04] S. Kim, S. Shimpalee, J.W. Van Zee, *The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change*, J. Power Sources, (2004), Vol. 135, pp. 110-121.

[Kim09] H.-T. Kim, K.-Y. Song, T. V. Reshetenko, S.-I. Han, T.-Y. Kim, S.-Y. Cho, M.-K. Min, G.-S. Chai, S.-C. Shin, *Electrochemical analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell operated with dry-air feed*, J. Power Sources, (2009), Vol. 193, pp. 515-522.

[Kni05] S. Knights, N. Jia, C. Chuy, J. Zhang, *Fuel Cell Progress, Challenges and Markets Abstract*, 2005 Fuel Cell Seminar, (2005), Palm Springs.

[Koc06] SS. Kocha, JD. Yang, JS. Yi, *Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells*, AIChE J., (2006), Vol. 52, pp. 1916–25.

[Kop03] U. Koponen, H. Kumpulainen, M. Bergelin, J. Keskinen, T. Peltonen, M. Valkiainen, *Characterization of Pt based catalyst materials by voltammetric techniques*. J Power Sources, (2003), Vol. 118, pp.325–333.

[kru08] K. Kruczała, K. Szczubiałka, Ł. Łańcucki, I. Zastawny, K.G.-Marek, K. Dyrek, Z. Sojka, *Spectroscopic investigations into degradation of polymer membranes for fuel cells applications*, Spectrochimica Acta, (2008), Vol. 69, pp. 1337-1343.

[Kum02] H. Kumpulainen T. Peltonen U. Koponen M. Bergelin M. Valkiainen, *In Situ Voltammetric Characterization of PEM Fuel Cell Catalyst Layers*, (2002), VTT/RN-2137 ISBN-951-38-5887.

[Lam01] J. Lampinen, A. Vehtari, *Bayesian Approach for Neural Networks – Review and Case Studies*, Neural Networks, (2001), Vol.14, pp.7-24.

[Lar03] J.C. Larminie, Andrew Dicks, *Fuel Cell System Explained*, 2nd edition John Wiley & Sons Ltd, (2003), 406 pages.

[Lat01] R.A Latham, *Algorithm Development for Electrochemical Impedance spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells*, thèse, (2001).

[Lec06] J.-M. Le Canut, R.M. Abouatallah, D.A. Harrington, *Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, J. Electrochem. Soc., (2006), Vol. 153, pp. A857-A864.

[Led08] J. Ledesma-Garcia, T. W. Chapman, L. A. Godinez, *A PEM Fuel Cell Based on Electrocatalyst and Membrane Materials Modified by PAMAM Dendrimers*, J. New Mat. Electrochem. Systems, (2008), Vol. 11, pp. 229-233.

[Lee99] W.-k. Lee, C.-H. Ho, J.W. Van Zee, M. Murthy, *The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell*, J. Power Sources, (1999), Vol. 84 , pp. 45–51.

[Lef99] MC. Lefebvre, RB Martin, PG Pickup, *Characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy*, Electrochem Solid-State Lett, (1999), pp. 259–261.

[Leg09] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, R. P. Nogueira, *Electrochemical Impedance and Acoustic Emission Survey of Water Desorption in Nafion Membranes*, Electrochem. Solid-State Lett., (2009), Vol. 12, pp. B116-B118.

[Lem90] R. A. Lemons, *Fuel cells for transportation*, J. Power Sources, (1990), Vol. 29, pp. 251-264.

[Ler04] P. Leray, O. François, Réseaux bayésiens pour la classification-méthodologie et illustration dans le cadre du diagnostic, Revue d'Intelligence Artificielle, (2004).

[Li03-1] Q.F. Li, R.H. He, J.A. Gao, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*, J. Electrochem. Soc., (2003), Vol. 150, pp. A1599–A1605.

[Li03-2] G. Li, P.G. Pickup, *Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes*, J. Electrochem. Soc., (2003), Vol. 150, pp. C745–C752.

[Li04] G. Li, P.G. Pickup, *Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells*, Electrochim. Acta, (2004), Vol. 49, pp. 4119-4126.

[Li06] W. Li, M. Ruthkosky, M. Balogh, R. Makharia, S. Oh, *Proceedings of the Fuel Cells Durability*, first ed., (2006), Washington, pp. 101–114.

[Li08-1] L. Li, Y. Xing, *Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80 °C*, J. Power Sources, (2008), Vol. 178, pp. 75-79.

[Li08-2] H. Li, J. Zhang, K. Fatih, Z. Wang, Y. Tang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, N. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, *Polymer electrolyte membrane fuel cell contamination: Testing and diagnosis of toluene-induced cathode degradation*, J Power Sources, (2008), Vol. 185, pp. 272-279.

[Lim09] K.H. Lim, H.-S. Oh, H. Kim, *Use of a carbon nanocage as a catalyst support in polymer electrolyte membrane fuel cells*, Electrochemistry Communications, (2009), Vol. 11, pp. 1131-1134.

[Lin09] R. Lin, B. Li, Y.P. Hou, J.M. Ma, *Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell*, Int J Hydrogen Energy, (2009), Vol. 34, pp. 2369-2376.

[Liu01-1] W. Liu, A. Singh, G. Rusch, K. Ruth, *The membrane durability in PEM fuel cells*, J New Mater Electrochem Syst, (2001), Vol. 4, pp. 227–231.

[Liu01-2] W.Liu, K.Ruth, G. Rusch, *Membrane durability in PEM Fuel Cells*, J. New. Mat. Electrochem. Systems., (2001), Vol. 4, pp. 227-231.

[Liu06-1] D. Liu, S. Case, *Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile*, J Power Sources 2006, Vol. 162, pp. 521–31.

[Liu06-2] X. Liu, H. Guo, C. Ma, *Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells*, J Power Sources, (2006), Vol. 156, pp. 267-280.

[Liu06-3] X. Liu, H. Guo, F. Ye, C.F. Ma, *Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells*, *Electrochim. Acta*, (2006), Vol. 52, pp. 3607–3614.

[Liu06-4] Z. Liu, L. Yang, Z. Mao, W. Zhuge, Y. Zhang, L. Wang, *Behavior of PEMFC in starvation*, *J Power Sources*, (2006), Vol. 157, pp. 166-176.

[Liu07] X. Liu, H. Guo, F. Ye, C.F. Ma, *Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells*, *Electrochim. Acta*, (2007), Vol. 52, pp. 3607-3614.

[Llo82] S.P. Lloyd, *Least square quantization in PCM*, *IEEE Transactions on Information Theory*, (1982), Vol. 28, pp. 129–137.

[Loh97] W.Y. Loh, Y.S. Shih, *Split selection methods for classification trees*, *Statistica Sinica*, (1997), Vol. 7, pp. 815-840.

[Lu99] F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEFCs*, *J. Appl. Electrochem.*, (1999) Vol. 4, pp. 445-448.

[Ma06] H.P. Ma, H.M. Zhang, J. Hu, Y.H. Cai, B.L. Yi, *Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells*, *J Power Sources*, (2006), Vol. 162, pp. 469-473.

[Ma08] H.P. Ma, H.M. Zhang, J. Hu, Y.H. Cai, B.L. Yi, *Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells*, *J Power Sources*, (2008), Vol. 162, pp. 469-473.

[Maa08] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes*, *J Power Sources*, (2008), Vol. 176, pp. 444-451.

[Mac67] J.B. MacQueen, *Some Methods for classification and Analysis of Multivariate Observations*, Proceedings of 5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, (1967), pp. 281-297.

[Mah09] M. Mahajan, P. Nimbhorkar, K. Varadarajan, *The Planar k-Means Problem is NP-Hard*, Lecture Notes in Computer Science, (2009), pp. 274–285.

[Mai08] F. Maillard, M. Chatenet, *Ageing mechanisms of Pt/C nanoparticles in a PEMFC*, Nancy, (2008).

[Mat03] M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming and W. Lehnert In: W. Vielstich, H. Gasteiger and A. Lamm, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications* vol. 3, Wiley, (2003), pp. 525–534.

[Mat84] M.-V. Mathieu, M. Primet, *Sulfurization and regeneration of platinum*, Appl. Catal., (1984), Vol. 9, pp. 361-370.

[Mcd] D. D. Macdonald, *A Brief History of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, communication.

[Mcd04] R.C. McDonald, C.K. Mittelsteadt and E.L. Thompson, *Effects of deep temperature cycling on Nafion® 112 membranes and membrane electrode assemblies*, Fuel Cells, (2004), Vol.4, pp. 208–213.

[Mcd05] J.R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications (Second edition)*, (2005), Wiley–Interscience.

[Med09] E.F. Medici, J.S. Allen, *Existence of the phase drainage diagram in proton exchange membrane fuel cell fibrous diffusion media*, J Power Sources, (2009), Vol. 191, pp. 417-427.

[Men02] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, *Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack*, J Power Sources, (2002), Vol. 112, pp. 261–272.

[Men03-1] M.M. Mench, Q.L. Dong, C.Y. Wang, *In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell*, J Power Sources, (2003), Vol. 124, pp. 90–98.

[Men03-2] M.M. Mench, C. Y. Wang, M. Ishikawa, *In Situ Current Distribution Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc, (2003), Vol. 150, pp. A1052-A1059.

[Mer02] W.R. Mérida Donis, *Diagnosis of pemfc stack failures via electrochemical impedance spectroscopy*, thèse, 2002.

[Mer06] W. Mérida, D.A Harrington, J.M Le canut, G. Mclean, *Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy*, J Power Sources, (2006), Vol. 161, pp. 264-274.

[Mey06] G. Meyer, G. Gebel, L. Gonon, P. Capron, D. Marscaq, C. Marestin, R. Mercier, *Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions*, J. Power Sources, (2006), Vol. 157, pp. 293-301.

[Mia09] Me. Miansari, K. Sedighi, M. Amidpour, E. Alizadeh, Mo. Miansari, *Experimental and thermodynamic approach on proton exchange membrane fuel cell performance*, J. Power Sources, (2009), Vol. 190, pp. 356-361.

[Min06] K. Minard, V. Viswanathan, P. Majors, L. Wang, P. Rieke, *Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation*, J Power Sources, (2006), Vol. 161, pp. 856–863.

[Mir04] J. Mirzazadeh, E. Saievar-Iranizad, L. Nahavandi, *An analytical approach on effect of diffusion layer on ORR for PEMFCs*, J. Power Sources, (2004), Vol.131, pp. 194-199.

[Mit06] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Is H₂O₂ Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC?*, Electrochem. Solid-State Lett., (2006), Vol. 9, pp. A299-A302.

[Moç07] P. Moçotéguy, B. Al-Nasrawi, A. Aslanides, *Field testing of Vaillant EURO 2 PEM Fuel Cell Heating Appliance for μ -CHP in residential application*, International workshop on degradation issues in fuel cells. Hersonessos, Grèce, (19 - 21 septembre 2007).

[Moh03] R. Mohtadi, W.-K. Lee, S. Cowan, J.W. Van Zee, M. Murthy, *Effects of hydrogen sulfide on the performance of a PEMFC*, *Electrochem. Solid State Lett.*, (2003), Vol.6, pp. A272–A274.

[Moh04] R. Mohtadi, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, *Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities*, *J. Power Sources*, (2004), Vol. 138, pp. 216-225.

[Mor04] J. Moreira, P. del Angel, A. L. Ocampo, P. J. Sebastián, J. A. Montoya, R. H. Castellanos, *Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell*, *Int J Hydrogen Energy*, (2004), Vol. 29, pp. 915-920.

[Mos07] P.L. Moss, J.P. Zheng, G. Au, P.J. Cygan, E.J. Plichta, *Transmission Line Model for Describing Power Performance of Electrochemical Capacitors*, (2007), Vol. 154, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A1020.

[Mue98] J.T. Mueller, P.M. Urban, *Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy*, *J. Power Sources*, (1998), Vol. 75, pp. 139-143.

[Muk03] S. Mukerjee and S. Srinivasan, 2: *Electrocatalysis*, in *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals Technology and Applications*, John Wiley & Sons, (2003), pp. 502–519.

[Muk99] S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M Markovic, *Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst*, *Electrochem Solid-State Lett.*, (1999), pp. 12–17.

[Mur98] K.P. Murphy, *A brief introduction to graphical models and Bayesian networks*, (1998).

[Naï04] P. Naïm, P.H Wuillemin, P. Leray, O. Pourret, A. Becker, *Réseaux bayésiens*, édition EYROLLES, (2004).

- [Nam03] J. Nam, M. Kaviany, *Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium*, Int. J. Heat Mass Transfer, (2003), Vol. 46, pp. 4595–4611.
- [Nak00] T. Nakayama, *Current status of the fuel cell research and development program at NEDO*, Portland, (2000), pp. 391–394.
- [Nak03] J-P Nakache, J. Confais, *Statistique explicative appliquée: analyse discriminante, modèle logistique*, (2003), edition Technip.
- [Nak08] H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, *Electrochemical Impedance Parameters for the Diagnosis of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Poisoned by Carbon Monoxide in Reformed Hydrogen Fuel*, J. Fuel Cell Sci., (2008), Vol. 5, 6 pages.
- [Nar08] A. Narjiss, *Diagnostic Non-Intrusif d'une Pile à Combustible PEMFC Grâce au Convertisseur Statique*, thèse UFC, Belfort (2008).
- [Nas07] NASA's Jet Propulsion Laboratory Pasadena, *Thermal imaging for diagnosing fuel cells*, <http://www.nasatech.com/Briefs/Nov01/NPO21177.html>, (2007).
- [Nat03] D. Natarajan, T. Van Nguyen, *Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell*, J Power Sources, (2003), Vol. 115, pp. 66-80.
- [Nik06] V.V. Nikam, Ramana G. Reddy, *Copper alloy bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell*, Electrochim. Acta, (2006), Vol. 51, pp. 6338-6345.
- [Nit04] C. Nitsche, *Onboard diagnostics concept for fuel cell vehicles using adaptive modelling*, Proceedings of the 2004 IEEE Intelligent Vehicles Symposium, (2004).
- [Nop02] M. Noponen, T. Mennola, M. Mikkola, T. Hottinen, P. Lund, *Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC*, J Power Sources, (2002), Vol. 106, pp. 304–312.

[Nor09] F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, H.R. Corti, *Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods*, Int J Hydrogen Energy, (2009), Vol. 34, pp. 8193-8203.

[Oet96] H.-F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas*, J. Electrochem. Soc., (1996), Vol. 143, pp. 3838.

[Ogu84] Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Gas Permeation in SPE Method*, J. Electrochem. Soc., (1984), Vol. 131, pp. 769-773.

[Oh08] H.-S. Oh, J.-G. Oh, S. Haam, A. Kundu, B. Roh, I. Hwang, H. Kim, *On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells*, Electrochemistry Communications, (2008), Vol. 10, pp. 1048–1051.

[Ohm09] http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_d%27Ohm

[Oka03] T. Okada, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications* vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., (2003), pp. 628–646.

[Osz05] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, *Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells*, J. Power Sources, (2005), Vol. 145, pp. 407–415.

[Pag98] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez, *Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell*, Electrochim. Acta, (1998), Vol. 43, pp. 3761- 3766.

[Par04] G-G. Park, Y-J. Sohn, T-H. Yang, Y-G. Yoon, W-Y. Lee, C-S. Kim, *Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC*, J. Power Sources, (2004), Vol.131, pp. 182-187.

[Par09] S. Park, B.N. Popov, *Effect of hydrophobicity and pore geometry in cathode GDL on PEM fuel cell performance*, *Electrochim. Acta*, (2009), Vol. 54, pp. 3473-3479.

[Par92] A. Parthasarathy, B. Dave, S. Srinivasan, A.J. Appleby. *The platinum microelectrode/Nafion interface: an electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics*, *J Electrochem Soc*, (1992), Vol. 139, pp. 1634–1641.

[Per09] L.G.S. Pereira, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, *Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell*, *Electrochimica Acta*, (2009), Vol. 54, pp. 1992-1998.

[Phl09] V. Phlippoteau, *Outils et méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible*, thèse, 2009.

[Pie02] J. St-Pierre, N. Jia, *Successful demonstration of ballard PEMFCS for space shuttle applications*, *J. New Mater. Electrochem. Syst*, (2002), Vol. 5, pp. 263–271.

[Poz02] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry*, *J. Power Sources*, (2002), Vol. 105, pp. 13-19.

[Poz03] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*, *Electrochim. Acta*, (2003), Vol. 48, pp. 1543-1549.

[Qi02] Z. Qi, A. Kaufman, *Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells*, *J. Power Sources*, (2002), Vol. 109, pp. 38-46.

[Qi03] Z. Qi, A. Kaufman, *CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells*, *J. Power Sources*, (2003), Vol. 113, pp. 115-123.

[Qi06] Z. Qi, *Proceedings of the Fuel Cells Durability*, first ed., (2006), Washington, DC, pp. 163–190.

[Qu08] S. Qu, X. Li, M. Hou, Z. Shao, B. Yi, *The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell*, J. Power Sources, (2008), Vol. 185, pp. 302-310.

[Raj03] N. Rajalakshmi, T.T. Jayanth, K.S. Dhathathreyan, *Effect of Carbon Dioxide and Ammonia on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack Performance*, Fuel Cells, (2003), Vol.3, pp. 177.

[Raj09] N. Rajalakshmi, S. Pandian, K.S. Dhathathreyan, *Vibration tests on a PEM fuel cell stack usable in transportation application*, Int J Hydrogen Energy, (2009), Vol. 34, pp. 3833-3837.

[Rak08] R. Rakotomalala, *les méthodes d'induction d'arbres*, http://eric.univ-lyon2.fr/~ricco/cours/slides/arbres_decision_cart_chaid_c45.pdf

[Rao06] R.M. Rao, R. Rengaswamy, *A distributed dynamic model for chronoamperometry chronopotentiometry and gas starvation studies in PEM fuel cell cathode*, Chem Eng Sci, (2006), Vol. 61, pp. 7393–7409.

[Ram04] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Investigation of Nafions=HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation*, J Membr Sci, (2004), Vol. 232, pp. 31–44.

[Ram05] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Stabilized heteropolyacid/Nafion® composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation*, Electrochim Acta, (2005), Vol. 50, pp. 1181-1187.

[Ram06-1] E. Ramschak, V. Peinecke, P. Prenninger, T. Schaffer, W. Baumgartner, V. Hacker, *Online stack monitoring tool for dynamically and stationary operated fuel cell systems*, Fuel Cells Bulletin, (2006), Vol. 2006, pp. 12-15.

[Ram06-2] E. Ramschak, V. Peinecke, P. Prenninger, T. Schaffer, V. Hacker, *Detection of fuel cell critical status by stack voltage analysis*, J Power Sources, (2006), Vol. 157, pp. 837-840.

[Ria06] L.A.M. Riascos, F.G. Cozman, P.E. Miyagi, M.G. Simoes, *Bayesian Network Supervision on Fault Tolerant Fuel Cells*, Industry Applications Conference, (2006), Vol. 2, pp. 1059-1066.

[Ria07] L.A.M. Riascos, M.G. Simoes, P.E. Miyagi, *A Bayesian network fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells*, J Power Sources, (2007), Vol. 165, pp. 267-278.

[Ria08] L.A.M. Riascos, M.G. Simoes, P.E. Miyagi, *On-line fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells*, J Power Sources, (2008), Vol. 175, pp. 419-429.

[Rod00] A. Rodrigues, J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, *Carbon Monoxide Poisoning of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*, IEEE, (2000).

[Rod04] P. Rodatz, F. Büchi, C. Onder, L. Guzzella, *Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions*, J Power Sources, (2004), Vol. 128, pp. 208–217.

[Roe04] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, *Electrocatalytic corrosion of carbon support in pemfc cathodes*, Electrochem. Solid-State Lett., (2004), Vol. 7, pp. A19-A22.

[Rom03] T. Romero-Castanon, LG. Arriaga, U Cano-Castillo, *Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's*, J Power Sources, (2003), Vol. 118, pp. 179–182.

[Rub07] M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido, *Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption*, J Power Sources, (2007), Vol. 171, pp. 670-677.

[San07] M. Sankir, Yu Seung Kim, Bryan S. Pivovar, James E. McGrath, *Proton exchange membrane for DMFC and H₂/air fuel cells: Synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether benzonitrile) copolymers*, J. Membrane Science, (2007), Vol. 299, pp. 8-18.

[Sch01-1] C.A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, *Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning*, Phys Chem Chem Phys, (2001), Vol. 3, pp. 2113-2116.

- [Sch01-2] C.A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, *Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time*, Phys Chem Chem Phys, (2001), Vol. 3, pp. 374-378.
- [Sch04] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow, *Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation*, J. Power Sources, (2004), Vol. 127, pp. 222-229.
- [Sch07] M. Schulze, N. Wager, T. Kaz, K.A. Friedrich, *Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells*, Electrochim Acta (2007), Vol. 52, pp. 2328–2336.
- [Sch08] W. Schmittinger, A. Vahidi, *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells*, J. Power Sources, (2008), Vol. 180, pp. 1-14.
- [Sch09] G. A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi, *Experimental Investigation of the Local Membrane Permeation Characteristics in PEFC*, EFCF 2009, A0503.
- [Sch94] V.M. Schmidt, P. Brockerhoff, B. Hohlein, R. Menzer, U. Stimming, *Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems*, J. Power Sources, (1994), Vol. 49, pp. 299.
- [Sey92] C.M. Seymour, *Proton exchange membrane fuel cell systems engineering at Vickers Shipbuilding and Engineering Limited (VSEL)*, J. Power Sources, (1992), Vol. 37, pp. 155.
- [Sha07] A.A. Shah, P.C. Sui, G.-S. Kim, S. Ye, *A transient PEMFC model with CO poisoning and mitigation by O₂ bleeding and Ru-containing catalyst*, J. Power Sources, (2007), Vol. 166, pp. 1-21.
- [Sak85] T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabayashi, Y. Kawami, E. Torikai, *Gas permeation properties of solid polymer electrolyte (SPE) membranes*, J Electrochem Soc., (1985), Vol.132, pp. 1328 –1382.

[San06] M.G. Santarelli, M.F. Torchio, P. Cochis, *Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature*, J Power Sources, (2006), Vol. 159, pp. 824-835.

[Sol07] Solartron, <http://www.solartronanalytical.com/Brochures/ModuLabBrochureA4.pdf>, 2007.

[Son63] J.A. Sonquist, J.J Morgan, problems in the analysis of the survey data and proposal, J.A.S.A, (1963), Vol. 58, pp. 415-435.

[Son64] J.A. Sonquist, J.N. Morgan, *The detection of interaction effects*, Institut of Social Research Ann. Arbor : University of Michigan, (1964).

[Son01] J.M. Song, S.Y. Cha, W.M. Lee, *Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method*, J. Power Sources, (2001), Vol. 94, pp. 78–84

[Son05] Y. Song, JM Fenton, HR Kunz, LJ. Bonville, MV Williams, *High performance PEMFCs at elevated temperatures using Nafion 112 membranes*, J Electrochem Soc 2005, Vol. 152, pp. A539–A544.

[Son07] C. Song, Y. Tang, J.L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, P. Kozak, *PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C*, Electrochim. Acta, (2007), Vol. 52, pp. 2552-2561.

[Sot03] H.J. Soto, W.-K. Lee, J.W. Van Zee, M. Murthy, *Effect of transient ammonia concentrations on PEMFC performance*, Electrochem. Solid-State Lett., (2003), Vol. 6, pp. A133–A135.

[Spr96] TE. Springer, TA Zawodzinski, MS. Wilson, S. Gottesfeld, *Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy*, J Electrochem Soc, (1996), Vol. 143, pp.587–599.

[Sri88] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, *Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes*, J Power Sources, (1988), Vol. 22, pp.359–372.

[Ste56] H. Steinhaus, *Sur la division des corps matériels en parties*, Bull. Acad. Polon. Sci. 4, (1956), Vol. 12, pp. 801–804.

[Stu05] J. Stumper, M. Löhr, S. Hamada, *Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cells*, J. Power Sources, (2005), Vol. 143, pp. 150-157.

[Stu98] J. Stumper, SA. Campbell, DP. Wilkinson, MC. Johnson, M. Davis, *In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells*. Electrochim. Acta, (1998), Vol. 43, pp. 3773–83.

[Su06] A. Su, F.B. Weng, C.Y. Hsu, Y.M. Chen, *Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels*, Int J Hydrogen Energy, (2006), Vol. 31, pp. 1031–1039.

[Sug06] K. Sugiura, M. Yamamoto, Y. Yoshitani, K. Tanimoto, A. Daigo, T. Murakami, *Performance diagnostics of PEFC by current-pulse method*, J Power Sources, (2006), Vol. 157, pp. 695-702.

[Tan04] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation*, J. Power Sources, (2004), Vol. 130, pp. 42-49.

[Tan07-1] J. Tan, Y.J. Chao, X. Li, J.W. Van Zee, *Degradation of silicone rubber under compression in a simulated PEM fuel cell environment*, J. Power Sources, (2007), Vol. 172, pp. 782-789.

[Tan07-2] J. Tan, Y.J. Chao, J.W. Van Zee, W.K. Lee, *Degradation of elastomeric gasket materials in PEM fuel cells*, Mater. Sci. Eng., (2007), Vol. A 445/446, pp. 669–675.

[Tan07-3] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan, *A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells*, J. Power Sources, (2007), Vol. 170, pp. 85-92.

[Ter05] K. Teranishi, S. Tsushima, S. Hirai, *Study of the effect of membrane thickness on the performance of polymer electrolyte fuel cells by water distribution in a membrane*, Electrochem. Solid-State Lett., (2005), Vol. 8, pp. A281–A285.

[Tia06] G. Tian, *Rapport de stage post-doctoral*, L2ES, (2006), Belfort.

[Tia08] G. Tian, S. Wasterlain, I. Endichi, D. Candusso, F. Harel, X. François, M-C. Péra, D. Hissel, J-M Kauffmann, *Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks*, J. Power Sources, (2008), Vol. 182, pp. 449–461.

[Tia09] G. Tian, S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, X. François, *Identification of failed cells inside PEMFC stacks in two cases: Anode/cathode crossover and anode/cooling compartment leak*, Int. J. Hydrogen Energy, (2009), pp. 4523-4536.

[Tic88] EA. Ticianelli, CR. Derouin, S. Srinivasan, *Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells*, J Electroanal Chem, (1988), Vol. 251, pp. 275–295.

[Tri09] B.P. Tripathi, M. Kumar, V.K. Shahi, *Highly stable proton conducting nanocomposite polymer electrolyte membrane (PEM) prepared by pore modifications: An extremely low methanol permeable PEM*, J. Membrane Science, (2009), Vol. 327, pp. 145-154.

[Tsu04] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, *Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells*, Electrochemical and Electrochem. Solid-State Lett., (2004), Vol. 7, pp. A269–A272.

[Tsu05-1] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, S. Hirai, *Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply*, Magn Reson Imaging, (2005), Vol. 23, pp. 255–263.

[Tsu05-2] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, *Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR*, Energy, (2005), Vol. 30, pp. 235–245.

[Tsu07] S. Tsushima, S. Hirai, K. Kitamura, M. Yamashita, S. Takasel, *MRI application for clarifying fuel cell performance with variation of polymer electrolyte membranes: comparison of water content of a hydrocarbon membrane and a perfluorinated membrane*, Applied Magnetic Resonance, (2007), Vol. 32, pp.233–241.

[Tüb03] K. Tüber, D. Pócza, C. Hebling, *Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell*, J Power Sources, (2003), Vol. 124, pp. 403-414.

[Tuf02] S. Tufféry, *Data Mining et Scoring : Bases de données et gestion de la relation client*, (2002).

[Tur07] C. Turpin, G. Fontes, S. Astier, M. Garcia Arregui, V. Phlippoteau, *A novel large signal and dynamic characterisation to parameter a novel large signal and dynamic circuit model of a PEM fuel cell*, Hydrogen & Fuel Cells 2007, Vancouver, (2007).

[Uri02] F.A. Uribe, S. Gottesfeld Jr., T.A. Zawodzinski, *Effect of ammonia as potential fuel impurity on proton exchange membrane fuel cell performance*, J. Electrochem. Soc. (2002), Vol. 149, pp. A293–A296.

[Uri05] F. Uribe, E. Broscha, F. Garzon, M. Mikkola, B. Pivovar, T. Rockward, J. Valerio, M. Wilson, *Effect of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance*, DOE Hydrogen Program, (2005).

[Usm06] M. Usman Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, N. Retière, *Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives*, J. Power Sources, (2006), Vol. 160, pp. 1170-1182.

[Uzu06] M. Uzunoglu, and M.S. Alam, “Dynamic modeling, design, and simulation of a combined PEM fuel cell and ultracapacitor system for stand-alone residential applications,” IEEE Trans. Energy Convers., vol. 21, no. 3, pp. 767-775, Sep. 2006.

[Vid07] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, *The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization*, Electrochim. Acta, (2007), Vol. 52, pp. 5606-5613.

[Vie03] W.Vielstich, Cyclic voltammetry, Handbook of fuel cell-fundamentals, technology and applications, Volume 2: Electrocatalysis, John Wiley &sons, (2003).

[Vir07] A.V. Virkar, Y. Zhou, *Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane Fuel cells*, J. Electrochem. Soc., (2007), Vol. 154, pp. B540.

[Wag02] N. Wagner, *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy*, J. Appl. Electrochem., (2002), Vol. 32, pp. 859-863.

[Wag03] N.Wagner, M.Schulze, *Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt-Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC)*, (2003), Electrochim. Acta, Vol. 48, pp. 3899-3907.

[Wag04] N. Wagner, E. Gulzow, *Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell*, J. Power Sources, Vol. 127, 2004, pp. 341–347.

[Wag98] N.Wagner, W.Schnurnberger, B.Müller, M.Lang, *Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells*, electrochemica acta, (1998), Vol.43, pp. 3785-3793.

[Wah07] B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, M-C. Péra, D. Hissel, J-M. Kauffmann, *Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile*, Int. J. Hydrogen Energy, (2007), Vol. 32, pp. 4523-4536.

[Wal01] S. Walkiewicz, *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles a combustible a membrane échangeuse de protons*, DEA électrochimie INPG, (2001).

[Wan00] S.-P. Wang, K. L. Judd, *Solving a savings allocation problem by numerical dynamic programming with shape-preserving interpolation*, Computers & Operations Research, (2000), Vol. 27, pp. 399-408.

[Wan03] Z. Wang, Z. Tang, *Characterization of the polymer electrolyte based on the blend of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and poly(vinyl pyrrolidone) for lithium ion battery*, Mater. Chem. Phys., (2003), Vol. 82, pp. 16-20.

[Wan05] M. Wang, K. Woo, T. Lou, Y. Lou, Y. Zhai, D. Kim, *Defining catalyst layer ingredients in PEMFC by orthogonal test and C-V method*, Int J Hydrogen Energy, (2005), Vol. 30, pp. 381–385.

[Wan06] M. Wang, H. Guo, C. Ma, *Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed*, J Power Sources, (2006), Vol. 157, pp. 181–187.

[Wan07] H. Wang, J. Hou, H. Yu, S. Sun, *Effects of reverse voltage and subzero startup on the membrane electrode assembly of a PEMFC*, J. Power Sources, (2007), Vol. 165, pp. 287-292.

[Was08] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, P. Bergman, P. Menard, M. Anwar, *An experimental study of the temperature and relative humidity effects on the performance of a single PEMFC*, FDFC, Nancy, (2008).

[Was09] S. Wasterlain, F. Harel, D. Candusso, D. Hissel, *Development of a High Voltage Impedance Spectrometer for the Characterization and Diagnosis of Large PEFC Stacks*, European Fuel Cell Forum 2009. Lucerne, Suisse.

[Was10] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard, M. Anwar, *Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on PEMFC performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques*, J. Power Sources, (2010), Vol. 195, pp. 984-993.

[Wen06] F.B. Weng, A. Su, C.Y. Hsu, C.Y. Lee, *Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell*, J Power Sources, (2006), Vol. 157, pp. 674–680.

[Wil06] M. Wilkinson, M. Blanco, E. Gu, JJ. Martin, DP. Wilkinson, JJ. Zhang, *In situ experimental technique for measurement of temperature and current distribution in proton exchange membrane fuel cells*, Electrochem Solid State Lett., (2006), Vol. 9, pp. A507–511.

[Wit08] A. Witkowska, E. Principi, A. Di Cicco, S. Dsoke, R. Marassi, L. Olivi, M. Centazzo, V. Rossi Albertini, *Temperature and potential-dependent structural changes in a Pt cathode electrocatalyst viewed by in situ XAFS*, Journal of Non-Crystalline Solids, (2008), Vol. 354, pp. 4227-4232.

[Wu08-1] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*, J. Power Sources, (2008), Vol. 184, pp. 104-119.

[Wu08-2] J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, J. Zhang, *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II. Physical/chemical methods*, Int J Hydrogen Energy, (2008), Vol. 33, pp. 1747–1756.

[Wu10] J. Wu, X.-Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, *Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions: Part I: In situ diagnosis*, J. Power Sources, (2010), Vol. 195, pp. 1171-1176.

[Xie05-1] Z. Xie, N. Titichai, K. Shi, S. Holdcroft, *Fuel Cell Durability Conference*, Washington, USA, December 8–9, 2005.

[Xie05-2] J. Xie, DL. Wood III, KL. More, P. Atanassov, RL. Borup, *Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions*, J Electrochem Soc., (2005), Vol. 152, pp.A1011–1031.

[Xu07] H. Xu, X. Hou, *Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C electrocatalysts on the performance of PEM fuel cells*, Int J Hydrogen Energy, (2007), Vol. 32, pp. 4397-4401.

[Xu08] H. Xu, R. Kunz, J.M Fenton, *Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities*, Electrochem. Solid-State Lett., (2008), Vol. 10, pp. B1-B5.

[Yam06] H. Yamada, T. Hatanaka, H. Murata, Y. Morimoto, *Measurement of Flooding in Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells with Conventional Flow Field*, J. Electrochem. Soc., (2006), Vol. 153, pp. A1748-A1754.

[Yan05] X.G. Yang, N. Burke, C.Y. Wang, K. Tajiri, K. Shinohara, *Simultaneous measurements of species and current distributions in a PEFC under low-humidity operation*, J Electrochem Soc., (2005), Vol. 152, pp. A759–A766.

[Yan06-1] D. Yang, J. Ma, L. Xu, M. Wu, H. Wang, *The effect of nitrogen oxides in air on the performance of proton exchange membrane fuel cell*, Electrochim. Acta, (2006), Vol. 51, pp. 4039-4044.

[Yan06-2] QG. Yan, H. Toghiani, Y-W. Lee, KW. Liang, H. Causey, *Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components*, J Power Sources, (2006), Vol. 160, pp. 1242–1250.

[Yan07] X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming, B. Yi, *AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes*, Int J Hydrogen Energy, (2007), Vol. 32, pp. 4358-4364.

[Yan08] J. Yang, Y. Li, A. Roy, J.E. McGrath, *Viscometric behavior of disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers used as proton exchange membranes*, Polymer, (2008), Vol. 49, pp. 5300-5306.

[Yas06] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, *Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling*, Phys. Chem. Chem. Phys., (2006), Vol. 8, pp. 746-752.

[Yod07] T. Yoda, H. Uchida, M. Watanabe, *Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEFCs*, Electrochim. Acta, (2007), Vol. 52, pp. 5997-6005.

[Yos96] M. Yoshitake, M. Tamura, N. Yoshida, T. Ishisaki, *Studies of perfluorinated ion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells*, Denki Kagaku, (1996), Vol. 64, pp. 727.

[You03] H.C. Young, G.S. Yong, C.C. Won, I.W. Seong, S.H. Hak, *Evaluation of the Nafion effect on the activity of Pt–Ru electrocatalysts for the electro-oxidation of methanol*, J Power Sources, (2003), Vol. 118, pp. 334–341.

[You08] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, *A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization*, J. Power Sources, (2008), Vol. 183, pp. 260-274.

[Yu05-1] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, MN. Islam, M. Hori, *In situ analysis of performance degradation of a PEMFC under nonsaturated humidifications*, Electrochem Solid-State Lett, (2005), Vol. 8, pp. A156–A164.

[Yu05-2] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, MN Islam, M. Hori, *Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream*, Phys Chem Chem Phys, (2005), Vol. 7, pp.373–382.

[Yua06-1] X. Yuan, J.C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, D.P.Wilkinson, *Ac impedance diagnosis of a 500 W pem fuel cell stack Part 1 : stack impedance*, J Power Sources, (2006), Vol. 161, pp. 920-928.

[Yua06-2] X. Yuan, J.C. Sun, H. Wang, J. Zhang, D.P.Wilkinson, *Ac impedance diagnosis of a 500 W pem fuel cell stack Part 2 : individual cell impedance*, J Power Sources, (2006), Vol. 161, pp. 929-937.

[Yua07] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review*, Int J Hydrogen Energy, (2007), Vol. 32, pp. 4365-4380.

[Zha02] J. Zhang, T. Thampan, R. Datta, *Influence of Anode Flow Rate and Cathode Oxygen Pressure on CO Poisoning of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., (2002), Vol. 149, pp.A765.

[Zha06-1] L. Zhang, Y. Liu, H. Song, S. Wang, Y. Zhou, S.J. Hu, *Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells*, J. Power Sources, (2006), Vol. 162, pp. 1165-1171.

[Zha06-2] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, *PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C*, J. Power Sources, (2006), Vol. 163, pp. 532-537.

[Zha08] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, Z. Xia, H. Li, H. Wang, J. Zhang, *PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures*, Electrochim. Acta, (2008), Vol. 53, pp. 5315-5321.

[Zha09] J. Zhang, L. Zhang, C.W.B. Bezerra, H. Li, Z. Xia, J. Zhang, A.L.B. Marques, E.P. Marques, *EIS-assisted performance analysis of non-noble metal electrocatalyst (Fe-N/C)-based PEM fuel cells in the temperature range of 23–80 °C*, Electrochim. Acta, (2009), Vol. 54, pp. 1737-1743.

[Zho07] Y. Zhou, G. Lin, A.J. Shih, S.J. Hu, *A micro-scale model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells*, J Power Sources, (2007), Vol. 163, pp. 777-783.

[Zig08] S.C. Zignani, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt-Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*, J. Power Sources, (2008), Vol. 182, pp. 83-90.

[Zig09] S.C. Zignani, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests*, J. Power Sources, (2009), Vol. 191, pp. 344-350.